

Danksagung

Ich danke herzlich Herrn Dr. Tobias Käßler, für die Möglichkeit, diese Bachelorarbeit bei der BASF SE durchführen zu können. So hatte ich die Möglichkeit Einblicke in die industrielle Biotechnologie zu erhalten und mich auf diesem Gebiet durch viele neue Erfahrungen weiterzuentwickeln.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Tobias Käßler für die Betreuung während der Arbeit. Die anregenden Diskussionen waren für mich eine fachliche als auch persönliche Bereicherung.

Mein Dank gilt zudem Herrn Prof. Labudde für die Betreuung der Arbeit und die freundliche Unterstützung in allen Fragen.

Weiterer Dank geht an Herrn Dr. Fleck für die freundliche Bereitstellung Ihrer Laborräume und an Herrn Bayer für die zahlreichen fachlichen Anregungen und Gespräche.

Zuletzt möchte ich mich bei all den Mitarbeitern und StudentenInnen für die gute Zusammenarbeit sowie die Hilfe bei BASF-internen Verfahrensweisen bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	V
Tabellenverzeichnis	VI
Symbolverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	2
2.1 Einführung Polysaccharide	2
2.2 Downstream Processing.....	3
2.2.1 Fällung.....	4
2.2.1.1 Fällung mit Nichtlösungsmitteln.....	5
2.2.1.2 Fällung mit Salzen	6
2.2.2 Separation	7
2.2.2.1 Zentrifuge	7
2.2.2.2 Filtration	9
2.2.3 Trocknung.....	10
2.2.3.1 Physikalische Grundlagen.....	11
2.2.3.2 Der Trocknungsverlauf.....	12
2.2.3.3 Trocknungsverfahren	14
2.2.3.4 Modellierung	19
2.2.4 Wiederauflösen.....	20
2.2.4.1 Der Lösungsprozess	20
2.2.4.2 Polymerstruktur und Löslichkeit	21
2.2.5 Produktion von Xanthan Gum	21
2.2.6 Downstream Processing am Bsp. Pullulan.....	26
3 Material und Methoden.....	29
3.1 Chemikalien und Geräte	29
3.2 Analytik.....	29
3.2.1 Biopolymerbestimmung	29
3.2.2 Viskosität	29
3.2.3 Karl-Fischer-Titration	30
3.3 Standardprotokoll Fällung mit Fällmittel 1	32
3.4 Standardprotokoll Fällung mit Fällmittel 2	32
3.5 Standardprotokoll Rücklösen.....	32

3.6 Fällmittel 1	33
3.6.1 Präzipitatkonsistenz	33
3.6.2 Einfluss von Salzen bei Fällung mit Fällmittel 1	33
3.6.3 Permeatviskosität	34
3.7 Fällung mit Fällmittel 2	34
3.7.1 Präzipitatkonsistenz	34
3.8 Trocknung und Rücklöseeigenschaften	34
3.8.1 Trocknungstemperatur	34
3.8.2 Trocknung	35
3.8.3 Restfeuchtebestimmung und Massenbilanz	36
3.8.4 Additive	37
3.8.4.1 Zusatz 1/Zusatz2 nach Fällmethode 1/Trocknung und Rücklösen	37
3.8.4.2 Zusatz 1 zum Permeat	37
3.8.4.3 Zusatz 1 und Zusatz 3 zum Permeat	37
3.8.5 Trocknungsmethode 3	38
3.8.6 Trocknungsmethode 4	38
3.8.7 Massenbilanz	38
4 Ergebnisse und Diskussion	40
4.1 Fällung mit Fällmittel 1	40
4.1.1 Präzipitatkonsistenz	40
4.1.2 Einfluss von Salzen bei Fällung mit Fällmittel 1	40
4.1.3 Permeatviskosität	40
4.1.4 Diskussion Fällung mit Fällmittel 1	41
4.2 Fällung mit Fällmittel 2	43
4.2.1 Präzipitatkonsistenz	43
4.2.2 Diskussion Fällung mit Fällmittel 2	44
4.3 Trocknung und Rücklösen	44
4.3.1 Trocknungstemperatur:	45
4.3.1.1 Diskussion Trocknungstemperatur	45
4.3.2 Trocknungszeit	45
4.3.2.1 Diskussion Trocknungszeit	45
4.3.3 Restfeuchtebestimmung und Rücklöseverhalten	46
4.3.3.1 Rücklösevergleich des inhomogenen Trockengutes	48
4.3.3.2 Diskussion Rücklöseverhalten an verschiedenen Messpunkten	48

4.3.4 Additive.....	51
4.3.4.1 Zusatz 1 und Zusatz 2 nach Fällung mit Fällmittel 1, Trocknung und Rücklösen.....	51
4.3.4.2 Zusatz 1 zum Permeat.....	52
4.3.4.3 Vergleich Zusatz 1 und Zusatz 3 als Additiv zum Permeat.....	53
4.3.4.4 Diskussion Additive.....	54
4.3.5 Trocknungsmethode 3.....	54
4.3.5.1 Diskussion.....	55
4.3.6 Trocknungsmethode 4.....	56
4.3.7 Massenbilanz.....	57
4.3.7.1 Diskussion Massenbilanz.....	58
4.3.8. Abschätzungen zur Produktion.....	62
5. Zusammenfassung.....	66
6 Ausblick.....	70
7 Literaturverzeichnis.....	71
8 Anhang.....	75
Selbstständigkeitserklärung.....	76

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Präzipitation mit einem Nichtlösungsmittel.....	5
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Tellerzentrifuge [8]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Sieb-/Tiefen- und Kuchenfiltration [14].....	10
Abbildung 4: Trocknungsverlauf [14]	12
Abbildung 5: Trockengut-Partikel mit Feuchtigkeit [14]	13
Abbildung 6: Zustandsdiagramm von Wasser [14]	14
Abbildung 7: Varianten der thermischen Trocknung [17]	14
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Sprühtrockners mit Zyklon [14].....	16
Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Walzentrockners [14].....	17
Abbildung 10: Industrielle Produktion von Xanthan [6].....	22
Abbildung 11: Fließbild Xanthanproduktion [23]	23
Abbildung 12: Downstream Processing von Pullulan [23].....	27
Abbildung 13: Aufbau Trockenapparat 2	35
Abbildung 14: 10 g Präzipitat im Trockenapparat 2 mit Temperaturfühler.....	36
Abbildung 15: Präzipitatfeuchtmasse bei verschiedenen Fällmittel-1-Konzentrationen..	40
Abbildung 16: Viskositätsabnahme durch Zugabe von Fällmittel 1 in verschiedenen Konzentrationen	41
Abbildung 17: Präzipitat durch 0,75 Teile Fällmittel 2	43
Abbildung 18: Präzipitat nach zweitem Waschschriff.....	43
Abbildung 19: ausgepresstes Präzipitat.....	43
Abbildung 20: zerfasertes Präzipitat	43
Abbildung 21: Massenverlauf eines Präzipitates durch Trocknung	46
Abbildung 22: Wiederfindungsrate an spezifischen Messpunkten	47
Abbildung 23: Vergleich der Rücklöseeigenschaften der Ränder und Flecken	48
Abbildung 24: Biopolymer nach Trocknungsmethode 1 (X h/X °C)	49
Abbildung 25: Zeitlicher Änderung der Gesamtmasse durch Anlagerung von Luftfeuchtigkeit	50
Abbildung 26: Trocknung mit Zusätzen nach Fällung mit Fällmittel 1	51
Abbildung 27: Rücklöseverhalten links mit Dextrose/ rechts ohne Zusatz	52
Abbildung 28: Verbesserung der Rücklöseeigenschaften durch Zusatz 1	52

Abbildung 29: getrocknetes Permeat mit Zusätzen Zusatz 3 (l.), Zusatz1 (m.), ohne Zusatz (r.).....	53
Abbildung 30: Viskosität durch Zugabe von Zusatz 1 bzw. Zusatz 3 vor Trocknung im Zeitintervall 2 bei XX °C	53
Abbildung 31: Homogen ausgestrichenes Präzipitat, Trocknungsmethode 3 direkt nach Fällung	55
Abbildung 32: Trocknungsmethode 4 - fadenförmiger Belag	56
Abbildung 33: abgeschabtes Trockenprodukt nach Trockenmethode 4.....	56
Abbildung 34: Verteilung von Polymer, Edukt A und Produkt B im Überstand	58
Abbildung 35: Verteilung von Polymer, Edukt A und Produkt B nach Rücklösen	59

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: mikrobielle Polysaccharide und ihre Erzeuger sowie Anwendungen [25][28][29]	3
Tabelle 2: Übersicht Wellenlängen	18
Tabelle 3: Material und Geräte	29
Tabelle 4: Chemikalien und Geräte	29
Tabelle 5: Trocknungsverlauf	36
Tabelle 6: Rücklöseeigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur	45
Tabelle 7: Zunahme der Gesamtmasse durch Anlagerung von Luftfeuchtigkeit	50
Tabelle 8: Analytik der Überstände.....	57
Tabelle 9: Analytik nach Rücklösen.....	58
Tabelle 10: Verhältnis der Präzipitat- und Trockenmassen sowie Verhältnis der Aufkonzentrierungsfaktoren von Fällmittel 1 und Fällmittel 2	60

Symbolverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
c	[g/l]	Konzentration
$c_{\text{Biopol Per}}$	[g/l]	Biopolymerkonzentration im Permeat
$c_{\text{Biopol Präz}}$	[g/l]	Biopolymerkonzentration im Präzipitat
$c_{\text{Biopol rück}}$	[g/l]	Biopolymerkonzentration nach Rücklösen
c_{PG}	[J/g*K]	spezifische Wärmekapazität Gas (Luft)
d	[m]	Durchmesser
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
Δh_v	[kJ/kg]	spezifische Verdampfungsenthalpie
m	[g]	Masse
m_{Dmax}	[g/m ³]	Sättigungsdampfmenge
m_{Einwaage}	[g]	Masse der Einwaage
$m_{\text{Fällmittel1}}$	[g]	Masse des Fällmittel 1
m_{Biopol}	[g]	Masse des Biopolymers
$m_{\text{Präz}}$	[g]	Masse des feuchten Präzipitats
$\overline{m}_{\text{Präz}}$	[g]	Mittelwert der Präzipitatomasse
$m_{\text{rück}}$	[g]	Endmasse nach Rücklösen
m_{TM}	[g]	Trockenmasse
m_{TS}	[g]	Masse Trockensubstanz
$m_{1/1}$	[g]	Masse nach Trocknungsmethode 1 Zeit 1
$m_{1/2}$	[g]	Masse nach Trocknungsmethode 1 Zeit 2
$m_{3/3}$	[g]	Masse nach Vakuumtrocknung 24 h
m_{W}	[g]	Masse des Wassers
r_K	[m]	Radius der Kapillare
s	[m]	Weglänge
u	[m/s]	Sinkgeschwindigkeit
y_i	[g/l]	Konzentration des gelösten Stoffes i

A	[m ²]	Fläche
A _T	[m ²]	Trocknerfläche
A _{t1}	[cm ²]	Trocknungsfläche über Zeit 1
D	[-]	Verdünnungsfaktor
F _C	[-]	Aufkonzentrierungsfaktor auf Konzentration bezogen
F _M	[-]	Aufkonzentrierungsfaktor auf Masse bezogen
H	[m]	Höhe
K _L	[(mol/l) ^{n+m}]	Löslichkeitsprodukt
M _s	[g]	Gutsmasse
R	[J/mol K]	universelle Gaskonstante
T	[°C]	Temperatur
T _G	[°C]	Gastemperatur
T _L	[°C]	Lufttemperatur
T _{S0}	[°C]	Gutsoberflächentemperatur
T _α	[°C]	Eintrittstemperatur
T _ω	[°C]	Austrittstemperatur
V	[ml]	Volumen
V _{Präz}	[ml]	Volumen des Präzipitats
V _W	[ml]	Volumen des Wassers
X _{BiopolTM}	[-]	Anteil Biopolymer in Trockenmasse
X _{Pα}	[kg _W /kg _{TS}]	Feuchtebeladung vor Trocknung
X _{Pω}	[kg _W /kg _{TS}]	Feuchtebeladung nach Trocknung
X _{Fäll1}	[-]	Anteil Fällmittel 1 an Trockenmasse
ΔX _P	[kg _W /kg _{TS}]	Differenz der Feuchtebeladung
z _{pα}	[-]	Ausgangsfeuchte
z _{pω}	[-]	Endfeuchte
z _{pω1/1}	[-]	Endfeuchte nach Trocknungsmethode 1 Zeit 1
z _{pω 1/2}	[-]	Endfeuchte nach Trocknungsmethode 1 Zeit 2

\dot{m}_D	[kg/h]	Dampfstrom
\dot{m}_f	[kg/m ² s]	Massenstromdichte der Feuchtigkeit
\dot{m}_G	[kg/s]	Massenstrom des Trocknungsgases
\dot{m}_{TS}	[kg/h]	Massenstrom der Trockensubstanz
$\Delta\dot{m}_{WRF}$	[kg/h]	Restfeuchtestrom
\dot{q}	[J/m ² s]	Wärmestromdichte
\dot{M}	[kg/h]	Massenstrom
\dot{Q}	[J/s]	Wärmestrom
\dot{V}_G	[m ³ /h]	Volumenstrom des Trocknungsgases
α	[J/m ² Ks]	Wärmeüberganskoeffizient
λ	[J/smK]	Wärmeleitfähigkeit
μ_i^0	[J/mol]	Standardpotential der Verbindung i
μ^f	[Pa s]	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit
μ_i	[J/mol]	chemisches Potential der Verbindung i
ρ_f	[kg/m ³]	Dichte der Flüssigkeit
ρ_L	[bar]	Partialdampfdruck der Luft
ρ_P	[kg/m ³]	Dichte des Partikels
ρ_S	[bar]	Sättigungsdampfdruck feuchtes Trocknungsgut
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
τ	[s]	Trocknungszeit
ω_{GT}	[m/s]	Gasströmgeschwindigkeit
ζ	[-]	Reibungszahl

Tabelle 2: Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
EOR	Enhanced oil recovery
RT	Raumtemperatur

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich im Rahmen eines Forschungsprojektes der BASF SE mit der Fällung, Trocknung und der Wiederauflösung eines fermentativ erzeugten Biopolymeres. Verfahrenstechnisch herausfordernde Aufgaben ergeben sich aus der makromolekularen Struktur des Polymeres sowie durch die Ausprägung morphologischer Merkmale während der Kultivierung, da dadurch eine hochviskose Kultursuspension entsteht.

In wässriger Lösung verleiht das Biopolymer viskoelastisches, pseudoplastisches und tixotropes Fließverhalten [11]. Es ist interessant für die Verwendung als Schmier- und Verdickungsmittel. Besonders in den Bereichen Kosmetik, Farben und Lebensmittel könnte das Biopolymer etabliert werden [21], aber auch im Pharmabereich und für die Krebstherapie werden Studien durchgeführt [18][12].

Nach der Fermentation schließt sich eine Filtration der Kultursuspension an, wodurch Zellbestandteile größtenteils von der Biopolymerlösung abgetrennt werden. Da bereits geringe Mengen des Polysaccharides zu einer starken Erhöhung der Viskosität führen erscheint es sinnvoll das Biopolymer zunächst von der wässrigen Lösung abzutrennen und somit aufzukonzentrieren. Dies würde die Transportvolumen deutlich senken und durch Nachschaltung einer Trocknung die Handhabung erleichtern. In dieser Arbeit wird die Aufkonzentrierung mittels Fällung untersucht. Dazu kommen organische Substanzen in Frage, die sich mit Wasser mischen lassen, jedoch für das Polymer als Nichtlösungsmittel fungieren. Beispiele dafür sind niedere Alkohole. Zur Abtrennung des gefällten Polymeres wird in dieser Arbeit die Fest-Flüssig-Trennung verwendet, da sie ebenfalls in der Produktion anderer Biopolymere zum Einsatz kommt [9][23]. Insbesondere der Grad der Aufkonzentrierung des Polymers im Präzipitat und die Verteilung der gelösten Substanzen sind dabei von Interesse. Nach der Fällung schließt sich die Trocknung des Präzipitats an. Dazu werden verschiedene Trocknungsmethoden und deren Wirkung auf die Wiederauflösung des Trockenproduktes betrachtet, da sich in der Literatur bisher nur wenige Angaben dazu finden lassen. Dabei liegt der Schwerpunkt der Untersuchung auf den Trocknungsparametern Zeit und Temperatur, die direkt mit der Restfeuchte eines Gutes in Verbindung stehen. Zudem sollen durch Verwendung verschiedener Trocknungsmethoden charakteristische Produktformen erzeugt werden, die sich verschieden auf das Rücklöseverhalten auswirken.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung Polysaccharide

Bei Polysacchariden handelt es sich um hochmolekulare Kohlenhydrate, die für Pflanzen, Tiere und den Menschen eine wichtige Rolle spielen. Sie dienen als Reservestoff, Schleimstoff und als Nährstoff. 50 % der pflanzlichen Zellwände bestehen aus Cellulose und Hemicellulose wodurch der Zellwand Festigkeit verliehen wird. Polysaccharide zählen aufgrund der glykosidischen Verknüpfung von Monosacchariden zur Gruppe der Glycane. Die molekulare Masse reicht von ungefähr fünftausend bei Inulin (Polyfructose) bis zu einigen Millionen bei Glycogen (Polyglucose). Sie treten als Homo- oder Heteroglycane auf, je nachdem ob sie aus einem oder mehreren verschiedenen Monosacchariden bestehen. Cellulose und Amylose sind sogenannte perfekt lineare Polysaccharide, da sie unverzweigte, neutrale, homogene, glycosidisch verknüpfte Monomere besitzen. In Heteroglycanen sind häufig sich wiederholende Einheiten aus zwei oder mehr Monomeren zu finden. In einem Polysaccharid können die Monomereinheiten linear oder auch verzweigt auftreten. Dabei variieren die Länge und Häufigkeit der Seitenketten stark. Polysaccharide mit langem Rückgrat („backbone“) und kurzen Seitenketten heißen linear verzweigt. Weiterhin unterscheiden sich Polysaccharide im Grad der Polymerisation, den Proportionen der Bindungen und Molekülgrößen. Als Monosaccharide treten häufig Pentosen (C-Xylose, L- und D-Arabinose), Hexosen (D-Glucose, D-/L-Galactose, D-Mannose) und einige weitere auf. Die physikalischen Eigenschaften sind weitreichend. So sind globuläre und niedermolekulare Polysaccharide wie Inulin und Amylose wasserlöslich, während hochmolekulare, insbesondere lineare Polysaccharide wie Chitin und Cellulose in Wasser komplett unlöslich sind. Viele Verbindungen quellen in Wasser und bilden dadurch hochviskose, kolloidale Gele. Aufgrund intermolekularer Interaktionen zwischen den Ketten durch Salzbrücken oder durch die Ausbildung von Doppel- oder sogar Trippelhelices entstehen weitreichende dreidimensionale Netzstrukturen, die schon in geringen Konzentrationen zu Gelbildung führen. In den letzten Jahren wurde verstärkt im Bereich mikrobiell erzeugter Polysaccharide geforscht. Aufgrund der interessanten physikalisch-chemischen sowie rheologischen Eigenschaften eröffnen sich vielfältige Einsatzgebiete. Diese hochviskosen Lösungen oder Dispersionen mit plastischem oder pseudoplastischem Fließverhalten zeigen funktionelle Eigenschaften wie Verdickung,

2. Theoretische Grundlagen

Wasserbindung oder Stabilisierung von Emulsionen auf. Darauf beruht die Verwendung als z.B. Verdickungsmittel im Kosmetikbereich oder der Lebensmittelindustrie. So wird Milch durch Zugabe von Pektin, Stärke oder Carrageenan verdickt und stabilisiert. In der Papierfertigung kommen Alginat und Galactomannane zum Einsatz, die unter anderem für eine gleichmäßige Verteilung der Pigmente sowie verbesserte Bedruckbarkeit führen. Weitere Anwendungen finden sich in der Pharmaindustrie und der Abwasserreinigung [28][32].

Tabelle 3: mikrobielle Polysaccharide und ihre Erzeuger sowie Anwendungen [25][28][29]

Trivialname	Organismus	Verwendung
Xanthan	<i>Xanthomonas campestris</i>	Textildruck, Salatdressing, Enhanced oil recovery (EOR), Reinigungsmittelzusatz
Dextran	<i>Leucenostoc mesenteroides</i>	Blutplasmaersatzmittel, Extraktionsmittel im wässrigen 2-Phasen-System
Pullulan	<i>Pullularia pullulans</i> , <i>Aureobasidium pullulans</i>	Lebensmittelbereich, Verpackungen, Klebstoff
Curdlan	<i>Alicigenes faecalis</i>	Lebensmittelbereich, Enzymimmobilisierung, Tumorthherapie

2.2 Downstream Processing

Ziel des Downstream Processing ist die Umwandlung des gelösten Polymers in ein festes Produkt. Somit wird die Stabilität gegenüber Mikroorganismen erhöht, die Handhabung sowie der Transport vereinfacht und eine kostengünstigere Lagerung ermöglicht, bis das Trockenprodukt in rückgelöster, verdünnter Form Verwendung findet. Eine Produktreinigung kann die funktionelle Performance, den Geruch sowie Farbe und andere Qualitätsmerkmale des Produktes verbessern. Weiterhin lassen sich unerwünschte Enzyme im Downstream Processing deaktivieren und chemische Eigenschaften des Polymeres entsprechend den Anforderungen optimieren [9]. Die Art und Weise der Produktgewinnung wird stark von der Wirtschaftlichkeit und dem Verwendungszweck bestimmt, da sich die Rückgewinnung, Aufkonzentrierung und Reinigung des Polymeres als signifikanter Faktor in den Produktionskosten

2. Theoretische Grundlagen

widerspiegelt. Downstream Processing sollte daher schon im Labormaßstab so einfach wie möglich erfolgen, um die Kosten auch im up-Scale so gering wie möglich zu halten. Der Reinheitsgrad des Zielproduktes wird durch die Verwendungsgebiete vorgegeben. Für den Lebensmittelbereich sollten neben den Zellen auch alle anderen bei der Produktion eingesetzten Reagenzien entfernt werden, wohingegen für die Textilindustrie, in der Polysaccharide als Verdickungsmittel von Farbsuspensionen Verwendung finden [32], weniger hohe Anforderungen gelten.

Nach der Fermentation ist die Abtrennung der Biomasse meist der erste Schritt der Produktaufarbeitung biologischer Produkte. Problematisch wirkt sich dabei die häufig hohe Viskosität der Fermentationsbrühe aus. Daher wird diese oftmals über mehrere Schritte verdünnt bis die passende Viskosität eingestellt ist [7][9]. Die Entfernung der Zellen kann durch Filtration, Zentrifugation oder Flokkulation erfolgen. Ebenfalls wird die enzymatische Lysis vorgeschlagen, wodurch die Zellbestandteile in Bruchstücke mit niedrigerem Molekulargewicht gespalten werden [9]. Der Einsatz von Enzymen und die damit verbundenen zusätzlichen Aufarbeitungsschritte wirken sich jedoch negativ auf die Kosten aus. Da durch Pasteurisation bzw. Sterilisation neben der Abtötung der Zellen auch ein weiterer Anteil des noch in der Zelle befindlichen Biopolymers gelöst wird, ist die Wärmebehandlung oftmals die bevorzugte Methode. Zu beachten ist dabei der thermisch bedingte Abbau des Polysaccharides bei zu hohen Temperaturen.

Zusammenfassend gelten folgende Schritte als wesentlich für die Produktaufarbeitung: das Abtöten der Zellen und/oder Entfernung der Zellen, Präzipitation des Produktes, Entwässerung, Trocknung und Zerkleinerung des Polymeres.

2.2.1 Fällung

Zwar lassen sich Mikroorganismen und grobe Verunreinigungen durch Zentrifugation abtrennen, doch befindet das Zielprodukt sich oft neben weiteren Fermentationszusätzen noch in Lösung und das bei Konzentration von 0,1-5 % (w/v). Abhängig vom gewünschten Verwendungszweck können höhere Reinheitsgrade angestrebt sein. Eine beliebte Methode der Produktabtrennung stellt die Fällung (Präzipitation) dar. Durch den Einsatz von Salzen, Nichtlösungsmitteln, pH- oder

2. Theoretische Grundlagen

Temperaturänderungen lassen sich gezielt Stoffe ausfällen um sie anschließend durch z.B. Zentrifugation abzutrennen.

2.2.1.1 Fällung mit Nichtlösungsmitteln

Neben Ethanol kommen auch andere organische Lösungsmittel wie Aceton oder Isopropanol als Fällmittel in Frage. Sie alle vereint, dass sie zum einen gut in Wasser löslich sind, jedoch als Nichtlösungsmittel für das Biopolymer fungieren.

Verschiedene Modelle versuchen den Mechanismus zu erläutern. Eines sieht den Grund in der Änderung des Standardpotenzials bei Zugabe des Nichtlösungsmittels.

Im Gleichgewicht (Gl. 2.1) besitzen Präzipitat und Lösung das gleiche Standardpotenzial: [2]

$$\mu_{i(\text{Präzipitat})} = \mu_{i(\text{Lösung})} = \mu_{i(\text{Lösung})}^0 + RT \ln y_i \quad \text{Gl. 2.1}$$

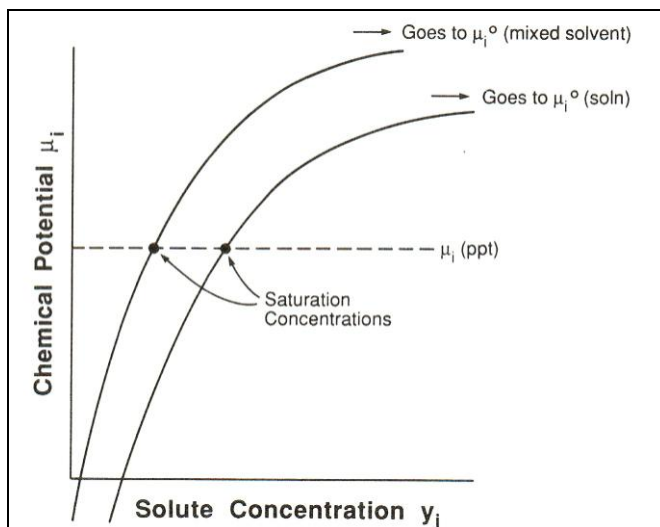


Abbildung 1: Präzipitation mit einem Nichtlösungsmittel

Durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels wird nach Abbildung 1 das Standardpotential der Lösung erhöht. Das hat eine Übersättigung zur Folge. Somit fällt das Polymer solange aus der Lösung, bis sich eine neue Sättigungskonzentration einstellt [2].

2. Theoretische Grundlagen

Einflussfaktoren einer Fällung umfassen unter anderem den pH-Wert der Lösung, die Temperatur sowie die benötigte Menge an Fällmittel.

Häufig werden bei Fällungen sehr große Mengen Lösungsmittel benötigt. Es wird von bis zu 3 Volumen Lösungsmittel pro Volumen Fermentationsbrühe gesprochen [7].

Die großen Volumina, die zur Fällung benötigt werden, machen deutlich, wie aufwendig sich die Produktaufarbeitung unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln gestaltet. Zwar können die Alkohole später durch Destillation zurückgewonnen werden, jedoch ist bei den beschriebenen Volumenanteilen mit sehr hohen Kosten zu rechnen. 70 % der Produktionskosten fallen in den Bereich der Produktaufarbeitung, insbesondere die Lösungsmittelaufarbeitung [31]. Hinzu kommen die Gefahren, die von den brennbaren Lösungsmitteln ausgehen.

Die Fällungsmethode ist weiterhin vom abzutrennenden Stoff abhängig. Antikörper befinden sich oft in Ethanol oder Aceton gelöst, sodass Wasser als Nichtlösungsmittel verwendet wird. Im Gegensatz dazu erfolgt die Proteinfällung in einer wässrigen Lösung mit pH am isoelektrischen Punkt. Dabei besitzen die Proteine keine Ladung, was sie besonders instabil macht und die Fällung mit den organischen wasserlöslichen Lösungsmitteln Aceton oder Ethanol ermöglicht [6]. Vielfach ist in der Literatur von Proteinfällungen die Rede. Einige Heuristiken besagen, dass niedrige Temperaturen die Präzipitation begünstigen und so Denaturierung vermindern. Bei Ionenkonzentrationen zwischen 0,05 und 0,2 M ergeben sich die besten Resultate. Darunter bildet sich sehr feines, schlecht filtrierbares Präzipitat. Konzentrationen darüber verlangen nach mehr Lösungsmittel. Bei Vorhandensein weiterer Proteine in Lösung und mit steigender molekularer Masse sinkt hingegen die benötigte Menge an Lösungsmittel um die Fällung zu initiieren [2].

2.2.1.2 Fällung mit Salzen

Salze reduzieren das Zetapotential von gelösten oder suspendierten Stoffen und können somit eine Fällung hervorrufen. Insbesondere mehrwertige Ionen führen zum sogenannten Aussalzen, aber auch einwertige Ammoniumionen werden eingesetzt. Insbesondere bei der Fraktionierung von Blutproteinen findet diese effektive und relativ einfache Methode häufig Verwendung, da sie zusätzlich wenig Denaturierung verursacht. Der Logarithmus des Löslichkeitsproduktes verläuft proportional zur Differenz der Standardpotentiale von Feststoff und Lösung. Selbst am isoelektrischen Punkt trägt ein

2. Theoretische Grundlagen

Protein Ladungen - negative Carboxylgruppen und positive Aminogruppen. Ammoniumsalz kann an diese Gruppen binden und so das Protein ausfällen. Das Löslichkeitsprodukt lautet dann nach Gl. 2.2:

$$K_L = [\text{Protein}] [\text{NH}_4^+]^n [\text{SO}_4^{2-}]^m \quad \text{Gl. 2.2}$$

Hydrophobe Bereiche zwischen den Proteinen können sich verbinden und so das Präzipitat stabilisieren. Zur Fällung eignen sich einige Ionen besser als andere.

Anionen:	$\text{Citrat} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$
Kationen:	$\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

Da zum Aussalzen eine große Menge an Salz benötigt wird, sollte ein entsprechend günstiges Salz gewählt werden. Feste Salze verdünnen das Produkt weniger als gelöste Salze und sind somit zu bevorzugen. Weiterhin ist bei der Wahl des Salzes auf den späteren Verwendungszweck zu achten um teure Aufarbeitungen zu umgehen.

2.2.2 Separation

Zur Abtrennung von Feststoffen aus einer flüssigen Phase kommen verschiedene mechanische Trennverfahren in Frage. Während beim Sedimentieren und Zentrifugieren die Phasentrennung auf den Dichteunterschieden zwischen den feinverteilten Feststoffteilchen und der Flüssigkeit sowie der Einwirkung eines Kraftfeldes beruht, basiert die Filtration auf der Abtrennung von Partikeln durch Rückhaltung an einem Filtermittel oder Filterkuchen.

2.2.2.1 Zentrifuge

Im Gegensatz zur Sedimentation wird die Zentrifugation bei einem Vielfachen der Erdbeschleunigung durchgeführt, wodurch sich die Sedimentationszeit deutlich verringert. Beim Zentrifugieren wird der Dichteunterschied zwischen Feststoffteilchen und Flüssigkeit ausgenutzt. Neben der Schwerkraft wirkt auf die Teilchen zusätzlich die Fliehkraft, welche die Präzipitatbildung unterstützt, da auf die Teilchen mit höherer Dichte eine größere Kraft wirkt, als auf die Teilchen mit geringerer Dichte [14]. Die

2. Theoretische Grundlagen

Absetzgeschwindigkeit wird durch Korngröße, Dichte der Feststoffe und Trägerflüssigkeit sowie durch wirkende Reibungskräfte bestimmt. Zur Modellierung werden Vereinfachungen herangezogen, indem von kugelförmigen, nicht porösen Partikeln mit glatter Oberfläche ausgegangen wird, die sich frei bewegen können und sich nicht gegenseitig beeinflussen. Weiterhin ist das wirkende Kraftfeld konstant. Unter diesen Bedingungen gilt nach Gl. 2.3:

$$\text{Gewichtskraft-Auftriebskraft-Reibungskraft-Trägheitskraft} = 0 \quad \text{Gl. 2.3}$$

Die Teilchen werden beim Einsetzen eines Kraftfeldes zunächst beschleunigt, wobei die Trägheitskräfte überwunden werden. Dieser sehr kurzen Phase schließt sich eine konstante Fallgeschwindigkeit der Teilchen an.

Die Reibungskraft ergibt sich aus der volumenbezogenen kinetischen Energie, der Spantfläche sowie einer Reibungszahl ζ . Dabei berechnet sich die Spantfläche aus der Kugeloberfläche und die Reibungszahl ist von der Strömungsart abhängig. Nach dem Widerstandsgesetz von Stokes gilt für den laminaren Strömungsbereich folgende Sinkgeschwindigkeit (Gl. 2.4) [8]:

$$u = \frac{d^2(\rho_p - \rho_f) g}{18\mu_f} \quad \text{Stokes-Bereich} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Es wird ersichtlich, dass die Sedimentationszeit proportional zur Absetztiefe zunimmt. Daher werden sogenannte Tellerzentrifugen verwendet, in denen der Suspensionsstrom auf eine Vielzahl von übereinander angeordneten, geneigten Lamellen trifft, an denen die Feststoffteilchen sedimentieren. Durch die Neigung rutscht der Schlamm ab, wodurch eine Verstopfung der Kammern verhindert wird (Abbildung 2).

2. Theoretische Grundlagen

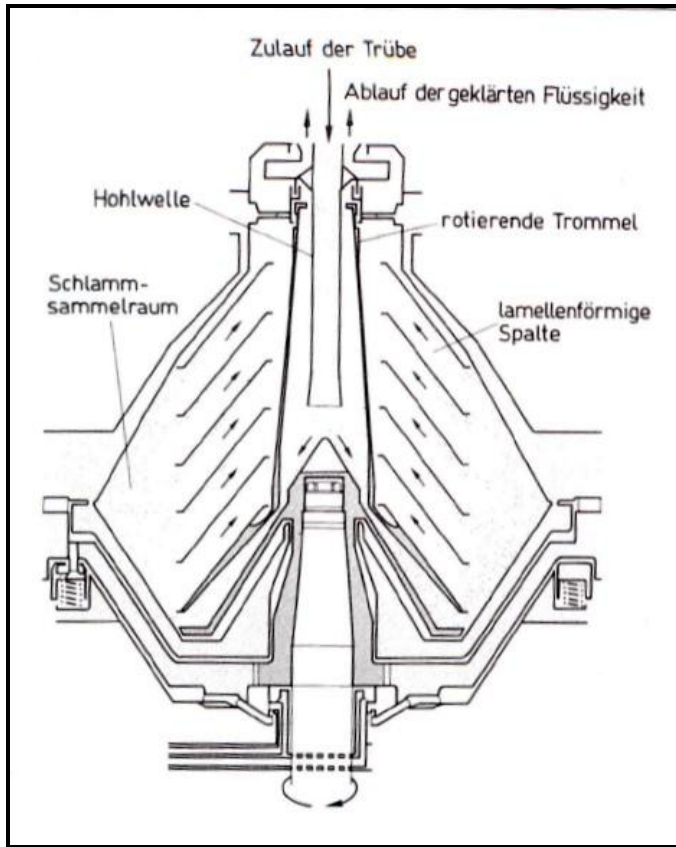


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Tellerzentrifuge [8]

2.2.2.2 Filtration

Eine weitere Form der Fest-Flüssig-Trennung stellt die Filtration dar. Dabei setzen sich Feststoffteilchen an einer porösen Schütttschicht oder einem Filtermittel ab. Als Filtermittel dienen unter anderem Siebe, Filtertücher, Membranen oder Sinterplatten. Vorteilhaft ist die Beschleunigung der Filtration durch Verwendung von Druck oder Vakuum. Weiterhin ist der Dichteunterschied zwischen Feststoff und Flüssigkeit nicht erforderlich. Jedoch liegen die Kosten einer Filtration deutlich höher, verglichen mit der Sedimentation, die etwa 20 % der Filtrationskosten aufweist. Bei Filtrationen werden Kuchen-, Sieb-, Tiefen- und Querstromfiltrationen unterschieden. Die Kuchenfiltration ist am weitesten verbreitet und beruht auf dem Prinzip der Filterkuchenbildung. Während zu Beginn der Filtration noch die Maschenweite des Filtermittels ausschlaggebend für die Güte der Suspension ist, wirkt sich mit fortschreitender Filtration vielmehr der sich bildende Filterkuchen auf die Filterfunktion aus. Dieser entsteht aus sich absetzenden Feststoffteilchen und muss regelmäßig abgeschabt werden, da es andernfalls mit

2. Theoretische Grundlagen

zunehmender Filterkuchendicke zu einem exponentiellen Anstieg des Filterwiderstandes kommt. Dabei handelt es sich um den Druckverlust beim Durchströmen. In Siebfiltern ist nicht mit einem solch großen Druckabfall zu rechnen, da die Feststoffteilchen so groß sind, dass der Filterkuchenwiderstand gering bleibt. Im Gegensatz dazu scheiden sich die Partikel bei einer Tiefenfiltration im Inneren des Filtermittels ab. Zum Einsatz kommen z.B. Sand- oder Kiesschichten sowie röhrenförmig gewickelte Vliese, sogenannte Filterkerzen. Der Feststoffgehalt einer Suspension entscheidet maßgebend über die Durchführbarkeit einer Tiefenfiltration. Da sich die Filter mit zunehmendem Feststoffgehalt zusetzen, sollte dieser nicht über 0,1 (w/w) liegen. Im Gegensatz dazu wird bei einer Querstromfiltration die Aufkonzentrierung von Feststoffteilchen im Retentat angestrebt. Dazu strömt die Suspension mit hoher Geschwindigkeit durch lange Membranschläuche. Die Bildung eines Filterkuchens wird verhindert, da sich absetzende Teilchen durch Turbulenzen in die Kernströmung rückgeführt werden [14][8]. Abbildung 3 veranschaulicht ausgewählte Trocknungsverfahren.

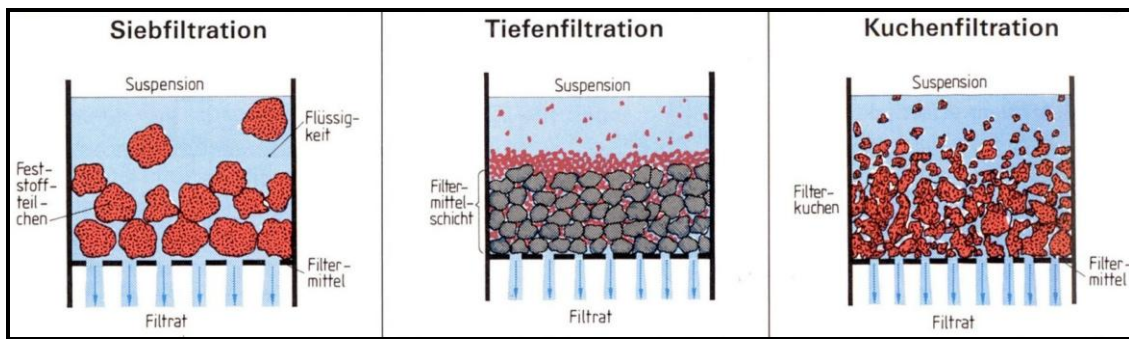


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Sieb-/Tiefen- und Kuchenfiltration [14]

2.2.3 Trocknung

Wie bereits vorher beschrieben wurde, liegen Polysaccharide nach einer Fermentation in geringen Konzentrationen von 5 – 50 g/l in wässriger Lösung vor [1]. Demzufolge wird das Endvolumen größtenteils durch das Lösungsmittel bestimmt. Zwar kann durch eine Fällung das Polymer aufkonzentriert werden, doch selbst danach können sich noch große Mengen an Lösungsmittel im Produkt befinden. Dies bringt Nachteile bezüglich des Transports und der Lagerung. Das große Volumen verursacht hohe Transportkosten und gleichzeitig hohe Lagerkosten. Weiterhin besteht die Gefahr der mikrobiellen Kontamination, wenn nicht ausreichend gekühlt wird. Das thermische Verfahren Trocknung ist somit ein geeignetes, wenn auch energieaufwendiges Verfahren, um das überschüssige Lösungsmittel vom Trocknungsgut abzutrennen. Die Gutsmasse M_s wird

2. Theoretische Grundlagen

dabei von der Anfangsfeuchte z_{pa} auf die gewünschte Endfeuchte z_{pw} verringert. Dies erfolgt durch Verdunstung oder Verdampfen des Lösungsmittels in den gasförmigen Zustand, woraufhin der mit Feuchtigkeit beladene Dampf weggeleitet wird [17].

Wichtige Begriffe bei der Trocknung:

- Trocknungsgut: Stoff, der von der Feuchtigkeit befreit werden soll
- Gutsfeuchte: Flüssigkeit oder Feuchtigkeit im Trockengut
- Trocknungsmittel: Medium, dass die aus dem Trocknungsgut verdunstende Gutsfeuchte aufnimmt und abtransportiert.

2.2.3.1 Physikalische Grundlagen

Die mathematische Beschreibung der Trocknung erweist sich als schwierig. Dies wird durch komplexe Stoffeigenschaften, verschiedene Feuchtigkeitsgehalte, sich überlagernde Teilvorgänge sowie einen komplexen Energie- und Stoffaustausch begründet.

Arten der Feuchtigkeitsbindung

Die im Trocknungsgut befindliche Flüssigkeit (häufig Wasser), kann verschiedenartig physikalisch gebunden sein. Haftflüssigkeit bildet einen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche des Gutes, wobei ihr Dampfdruck gleich ihrem Sättigungsdruck ist. Die inneren Poren eines Körpers werden durch *Kapillarflüssigkeit* benetzt. Diese wird durch wirkende Kapillarkräfte an die Oberfläche des Gutes transportiert. Die Kapillarflüssigkeit besitzt häufig einen Dampfdruck, der gleich dem Sättigungsdruck ist (nicht hygroskopisch). Ist der Dampfdruck jedoch unterhalb eines kritischen Feuchtegehaltes spricht man von hygroskopischen Stoffeigenschaften. Eine *Quellflüssigkeit* führt neben der Benetzung der Oberfläche zur Volumenvergrößerung durch Quellung. Sie durchdringt das Gut vollständig was beim Entfernung zur Schrumpfung des Gutes führt. *Kristallwasser* stellt durch Einbindung ins Kristallgitter einen formbildenden Bestandteil des Gutes dar [17].

2. Theoretische Grundlagen

Bewegung der Feuchtigkeit im Gut

Während der Trocknung treten 2 Arten der Feuchtigkeitsbewegung auf:

- 1) Flüssigkeitsbewegung durch Kapillar- oder Oberflächenkräfte;
- 2) Dampfbewegung durch Druck - oder Partialdruckgefälle in gas- bzw. dampfgefüllten Poren.

Bei Befüllung einer Kapillare mit einer benetzenden Flüssigkeit steigt diese bis zu der Höhe H über den Flüssigkeitsspiegel. Auslöser dafür sind die wirkenden Adhäsionskräfte. Die Steighöhe ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht aus Gl. 2.5 und Gl. 2.6: [17]

$$\sigma * 2\pi * r_k = \rho_f g H * \pi r_k^2 \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$H = \frac{2\sigma}{\rho_f g r_k} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Aus kleinen Kapillaren resultieren entsprechend größere Steighöhen. Die ungleichmäßige Verteilung der Kapillargrößen verlangt somit nach einer empirischen Beschreibung der Flüssigkeitsbewegung.

2.3.3.2 Der Trocknungsverlauf

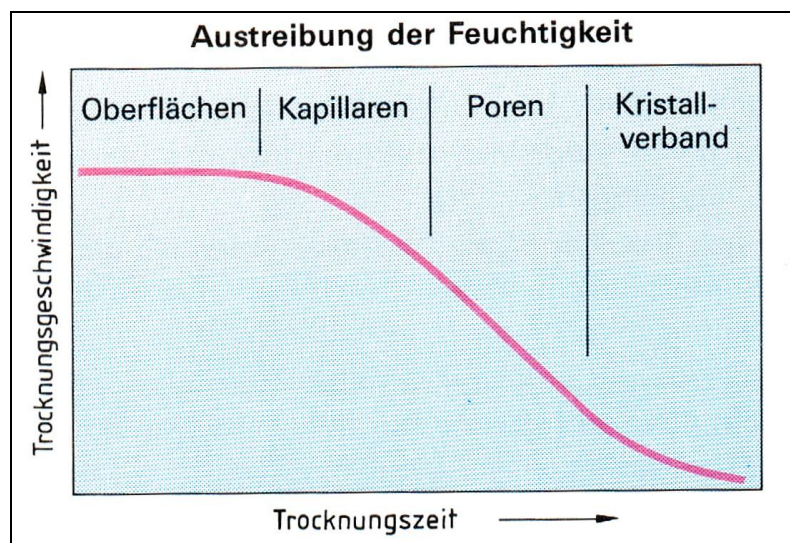


Abbildung 4: Trocknungsverlauf [14]

2. Theoretische Grundlagen

Der Trocknungsverlauf, dargestellt in Abbildung 4, gliedert sich in 4 Phasen. Zunächst verdampft die Oberflächenfeuchtigkeit, die als dünne Schicht das Produkt umgibt. Dabei stellt sich eine gleichmäßige Trocknungsgeschwindigkeit ein (= pro Zeiteinheit und Trockengutmasse ausgetriebene Flüssigkeit). Um die Feuchtigkeit aus Kapillaren und Poren zu entfernen müssen die wirkenden Kapillarkräfte und der Diffusionswiderstand der Kapillaren überwunden werden. Das hat zur Folge, dass die Trocknungsgeschwindigkeit reduziert wird [8]. Kristallwasser, das mit relativ starken Molekularkräften gebunden wird, kann nur durch starkes Erwärmen ausgetrieben werden. Abbildung 5 verdeutlicht schematisch die Feuchteverteilung im Trockengut. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird durch die Massenstromdichte \dot{m}_f an der Oberfläche eines zu trocknenden Gutes beschrieben. Die aus dem Produkt getriebene gasförmige Feuchtigkeit muss von der Luft aufgenommen werden. Dies erfolgt bei konstantem Druck und gleichbleibender Temperatur bis zum Erreichen der Sättigungsdampfmenge m_{Dmax} . Würde die feuchtigkeitsbeladene Trockenluft nicht weggeleitet werden, könnte der nachfolgende Dampf nur noch in kondensierter Phase aufgenommen werden. Demnach würden kleine Wassertropfchen ausfallen, die das Produkt erneut befeuchten und die Trocknung somit behindern (Abbildung 6). Für eine effektive Trocknung sollte die Differenz zwischen Sättigungsdampfdruck p_s des feuchten Trocknungsgutes und dem Partialdampfdruck der Luft p_L groß sein. Dies wird bei hohen Temperaturen und möglichst niedrigem Feuchtigkeitsgehalt der Trocknungsluft erreicht. Weiterhin wirkt sich eine große Oberfläche des Trocknungsgutes positiv auf die Trocknungsgeschwindigkeit aus [14].

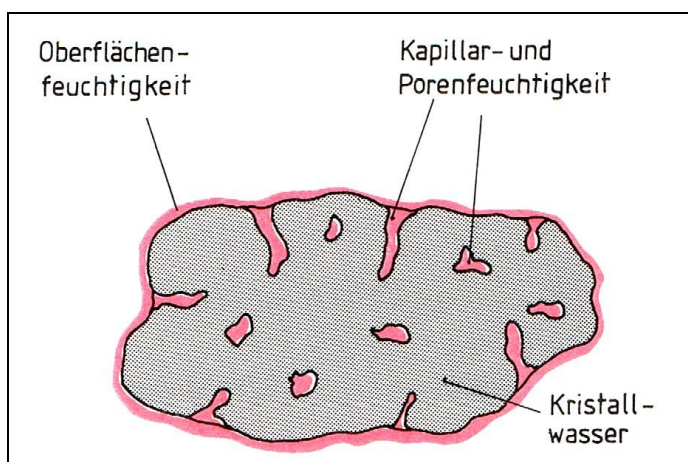


Abbildung 5: Trockengut-Partikel mit Feuchtigkeit [14]

2. Theoretische Grundlagen

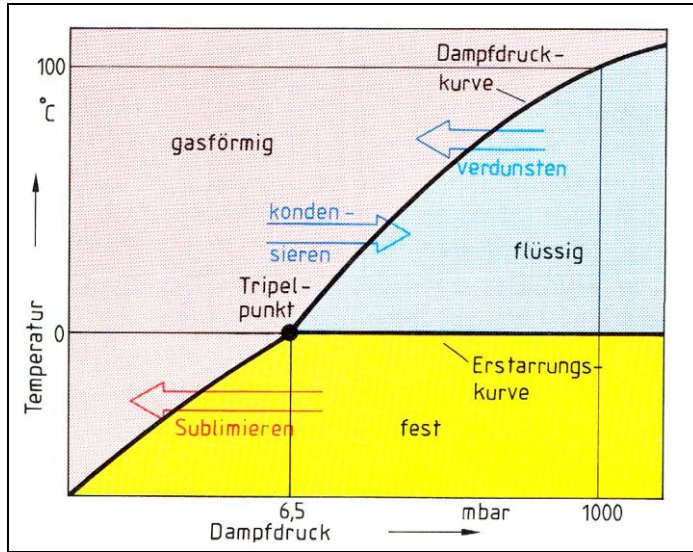


Abbildung 6: Zustandsdiagramm von Wasser [14]

2.2.3.3 Trocknungsverfahren

Trocknungsverfahren lassen sich nach mehreren Gesichtspunkten einteilen:

- Art der Wärmeübertragung
- Trocknungstemperatur
- Lufttrocknung Vakuumtrocknung

Nach der Art der Wärmeübertragung lassen sich Konvektionstrocknung, Kontakttrocknung sowie Strahlungstrocknung unterscheiden (Abbildung 7). Während das Verdunsten bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes erfolgt und die Lösungsmitteltemperatur beim Verdampfen mindestens die Siedetemperatur erreicht, kann bei entsprechendem Vakuum auch unterhalb des Gefrierpunktes getrocknet werden.

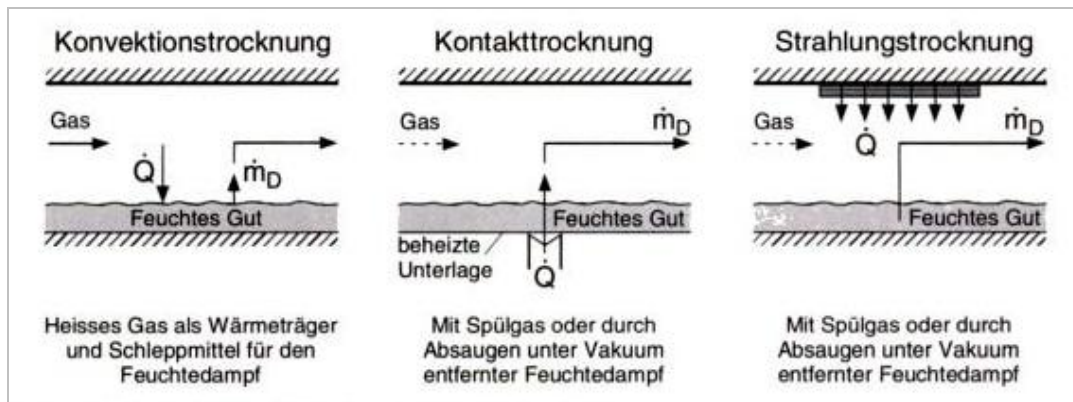


Abbildung 7: Varianten der thermischen Trocknung [17]
Konvektionstrocknung

2. Theoretische Grundlagen

Bei der Konvektionstrocknung wird das Trocknungsgut mit heißer, trockener Luft überströmt, wodurch die Wärme durch Konvektion übertragen wird. Die Wärmeübertragung wird nach Gl. 2.7 mit Hilfe des *Wärmeübergangskoeffizienten* α berechnet: [17]

$$\dot{Q} = \alpha A (T_L - T_{s0}) \quad \text{Gl. 2.7}$$

Zum Aufheizen der Luft auf eine möglichst hohe Temperatur dienen Brenner oder Dampfwärmeüberträger. Über einen Abzug wird die feuchtigkeitsbeladene Luft kontinuierlich abgeleitet. Bei der Entfernung organischer bzw. extrem zündfähiger Lösungsmittel finden zudem stickstoffinertisierte Kreisgasfahrweisen Anwendung.

Die Konvektionstrocknung wird im Kammertrockner (Umlufttrockenschrank) ermöglicht. Der Tunneltrockner stellt eine kontinuierliche Form der Konvektionstrocknung dar, indem das Trocknungsgut auf dem Hordenwaagen durch einen bis zu 40 m langen Tunnel gezogen wird. Der Bandrockner eignet sich für rieselfähiges Trockengut, da dieses über gegenläufige Transportbänder aus Drahtgitter bewegt und dabei von heißer Trocknungsluft umströmt wird. Für körniges, nicht klebendes Trockengut eignet sich der Drehrohtrockner (Trommeltrockner). Das Trockengut durchläuft das Rohr dabei auf einer langen Spiralbahn und wird dabei bis zum Rohrende von Einbauten kontinuierlich umgewälzt und von heißer Luft umströmt. Schließlich verlässt es die Trommel durch Schlitze am Umfang. Ebenso nur für körniges, rieselfähiges Trockengut geeignet ist der Wirbelschichtrockner (Fließbettrockner). Vibrationen sorgen für den Transport über die leicht schräge Fließbettrinne mit Lochboden, durch den die heiße Trockenluft strömt, das Gut aufwirbelt und rasch trocknet. Ein weiteres Beispiel für Konvektionstrocknung stellt der Zerstäubungstrockner (Sprühtrockner) dar (Abbildung 8). Besonders fließfähige und pastenartige Substanzen können mittels dieser Apparatur getrocknet werden. In einem senkrecht stehenden, schlanken Trockenturm fallen feine Partikel im Heißluftstrom. Die Zerstäubung erfolgt vorher mittels einer Zerstäubungsdüse oder einem Rotationszerstäuber. Die Trocknung der zerstäubten Partikel erfolgt innerhalb von Sekunden unter Bildung eines Pulvers, das am Boden des Konus ausgetragen wird. Feinere Partikel gelangen durch den Luftstrom in einen Zyklon, in dem sie von der feuchten Trockenluft abgeschieden werden. Häufige Anwendung finden Sprühtrockner bei der Trocknung von Suspensionen für Pharma, Waschpulver und Lebensmittel [14][17][8].

2. Theoretische Grundlagen

Die Kosten der Konvektionstrocknung sind unmittelbar an den Gasmassenstrom geknüpft. Dieser bestimmt die Größe und Peripherie des Trockners. Durch hohe Gaseintrittstemperaturen verringert sich zwar der Gasmassenstrom, jedoch steigt entsprechend die Gefahr der Produktschädigung, weshalb dieser Aspekt der Verfahrensentwicklung von großer Bedeutung ist.

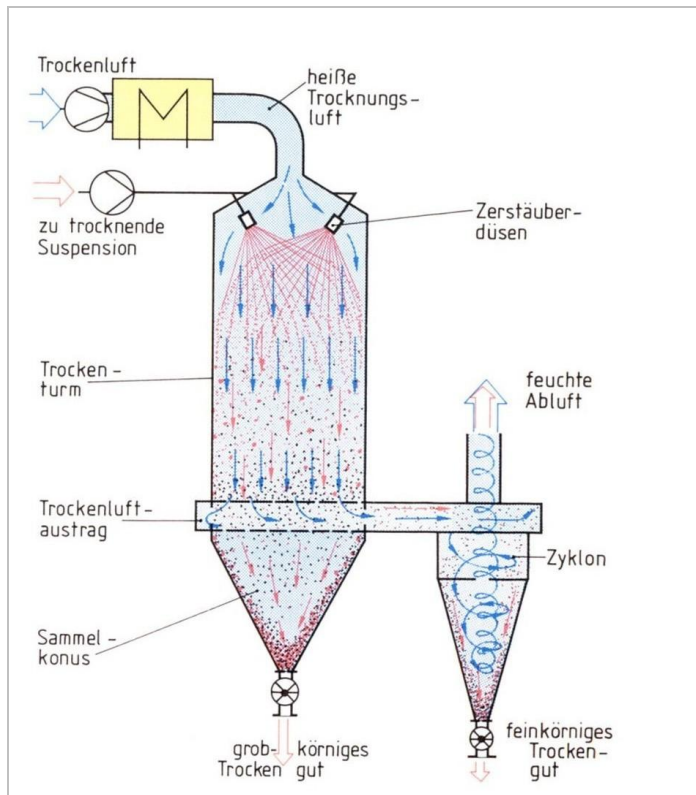


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Sprühtrockners mit Zyklon [14]

Kontaktstrocknung

Im Gegensatz zur Konvektionstrocknung ruht das Trocknungsgut bei der Kontaktstrocknung (*konduktive Trocknung*) auf beheizten Flächen um dieses durch Wärmeleitung zu erhitzen. Die Fourier-Gleichung (Gl. 2.8) beschreibt die Wärmeleitung folgendermaßen:

$$\dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{ds} \quad \text{Gl. 2.8}$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist stark von der Feuchtigkeit sowie Porosität des Gutes abhängig. Daher gestaltet sich die Integration dieser Gleichung schwierig. Weiterhin tritt in feuchten Gütern Wärmeleitung durch Diffusion auf. Wasser, das an wärmeren Stellen

2. Theoretische Grundlagen

bereits verdunstete, diffundiert in kältere Zonen, wo es unter Energieabgabe erneut kondensiert und somit die Modellbildung erschwert.

Im Etagentrockner (Tellerrockner) erfolgt zusätzlich die Umwälzung des rieselfähigen Trocknungsgutes durch ein Krähwerk, das das Trocknungsgut kontinuierlich auf den nächsten Teller verlagert. Weiterhin beschleunigt ein Luftstrom die Trocknung. Für pastenartiges Gut ist der Walzentrockner (Abbildung 9) besser geeignet. Auf eine große beheizte Trockenwalze, mit glatter oder gerillter Oberfläche wird kontinuierlich eine dünne Schicht aufgegeben. Durch Wärmeleitung erhitzt sich das Gut und verliert Feuchtigkeit über Verdampfung bis es mittels Schaber oder Schälkamm entfernt wird. Walzentrockner dienen aufgrund der kurzen Trocknungszeit häufig als Vortrockner. Danach kann die Trocknung im Schaufeltrockner fortgesetzt werden. Der Zylindrische Behälter eines Schaufeltrockners wird über einen Doppelmantel erhitzt. In ihm befinden sich zusätzlich beheizte Rührschaufeln, die für eine kontinuierliche Umwälzung und Erhitzung des Trockengutes sorgen. Die bei der Trocknung entstehenden Dämpfe werden durch eine Vakuumpumpe oder einen minimalen Schleppgasstrom entfernt. Kontakttrockner werden häufig in Kombination mit Vakuum gefahren um die Siedetemperatur des Lösungsmittels zu senken und somit geringe Restfeuchten schon bei niedrigen Temperaturen zu erreichen [14][17].

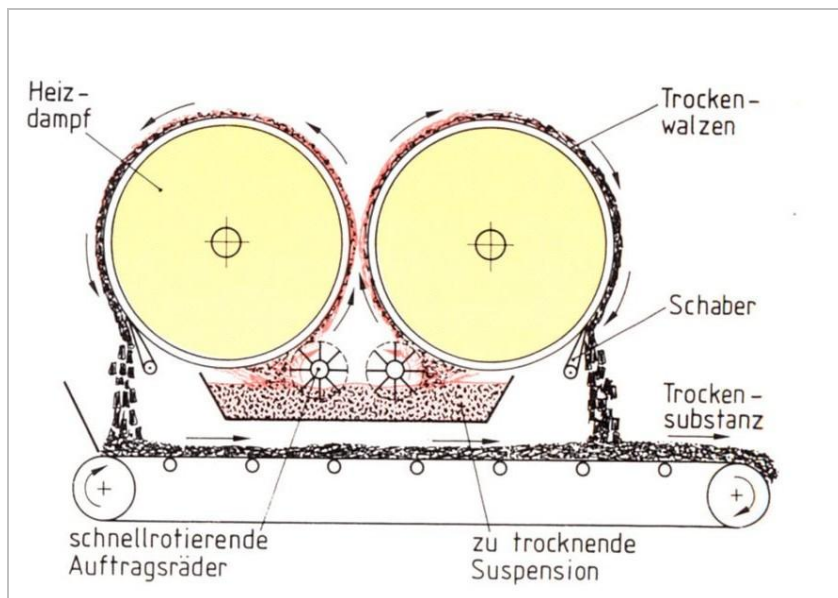


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Walzentrockners [14]

2. Theoretische Grundlagen

Strahlungstrocknung

Die Strahlungstrocknung beruht hingegen auf dem Prinzip der Wärmestrahlung, die von z.B. Infrarotstrahlern oder durch Mikrowelle auf das Trocknungsgut übertragen wird.

Tabelle 4 enthält für die Trocknung nutzbare Wellenlängen.

Tabelle 4: Übersicht Wellenlängen

Wellenlänge	Frequenzbereich	Bezeichnung
10 km ... 1 m	30 kHz ... 300 MHz	Hochfrequenz (HF)
1 m ... 1 mm	300 MHz ... 300 GHz	Mikrowelle (MW)
1 mm ... 800 nm	$3 \cdot 10^{11}$... $3,75 \cdot 10^{14}$ Hz	Infrarot (IR)

Vorteilhaft gegenüber Konvektion oder Kontaktstrocknung ist, dass die Strahlungstrocknung direkt im Inneren des Trocknungsgutes dissipiert und nicht erst von der Oberfläche in den feuchten Stoff eindringen muss. So verringert sich die Trocknungszeit und Stoffe mit geringer Leitfähigkeit werden effektiver erwärmt. Andererseits können lokale Überhitzungen die Produktqualität mindern. Mikrowellenstrahlung ist im Gegensatz zu Dampfwärme vergleichsweise teuer und stellt zusätzliche Gefahren dar. Metallteile verursachen Funken und Lichtbögen die zu Explosionen führen können. Zudem muss der Strahlenschutz jederzeit durch geeignete Abschirmungen gewährleistet sein. Um ein frühzeitiges, lokales Austrocknen zu vermeiden sollte bei allen Trocknungsarten das Trocknungsgut häufig gewendet werden.

Vakuumtrocknung

Einige Produkte weisen eine hohe Temperatursensibilität auf. Um eine thermische Schädigung oder Beeinträchtigung von Lebensmitteln und Pharmazeutika zu umgehen muss bei möglichst niedriger Temperatur getrocknet werden. Dazu ist die Verwendung eines Vakuums notwendig, da der Unterdruck den Siedepunkt des Lösungsmittels senkt. Diese Druckabhängigkeit des Siedepunktes verdeutlicht Abbildung 6.

Gefriertrocknung

Für extrem temperaturempfindliche Extrakte aus Kaffee und Tee sowie pharmazeutische Pflanzenextrakte, Bakterien und Viruskulturen stellt die Gefriertrocknung die schonendste Trocknung dar, um Geruch, Geschmack, Farbe und Wirksamkeit beizubehalten.

2. Theoretische Grundlagen

Dazu findet ebenfalls der Effekt der Siedepunkterniedrigung unter Vakuum Verwendung. Aus einem gefrorenen Trockengut sublimiert das Wasser ab Drücken unter 6,5 mbar und Temperaturen unter 0 °C, das heißt, die Wassermoleküle gehen direkt aus dem festen Eis in den Gaszustand über, wenn auch mit langsamer Geschwindigkeit von ca. 1 kg/m²h. Dazu wird das Trockengut rasch unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt. Eine Vakuumpumpe sorgt für den Unterdruck von 1 bis 0,001 mbar im Trockner. Der Sublimierte Wasserdampf wird über eine Pumpe ausgetragen. Zurück bleibt eine sehr poröse, pulvrige Trockensubstanz, das Instantgranulat, dass eine sehr hohe Wasserlöslichkeit aufweist [14][17].

2.2.3.4 Modellierung

Zur Modellierung lässt sich die Trocknung in zwei Abschnitte unterteilen [17]. Im ersten Trocknungsabschnitt erfolgt die Verdunstung der Oberflächenfeuchte mit linearer Geschwindigkeit bis zum Erreichen eines kritischen Feuchtegrades. Bestimmt durch Diffusionswiderstände, Porengröße, Wärmeleitfähigkeit und weitere Materialeigenschaften schließt sich der zweite Abschnitt mit abfallender Trocknungsrate an. Die Trocknungsgeschwindigkeit entspricht der Massenstromdichte \dot{m}_f an der Oberfläche des Trocknungsgutes. Sie verläuft Proportional zum Differentialquotienten der Gutsfeuchte nach der Zeit. Die Gutsoberfläche im Trocknungsabschnitt I wirkt wie eine Flüssigkeitsoberfläche. Mittels des Wärmestromes \dot{Q} verdunstet der Massenstrom \dot{M} , sodass für eine bestimmte Stelle mit der Gastemperatur T_g gilt:

$$\dot{Q} = A \dot{q} = \alpha A (T_g - T_{s0}) = \dot{m}_f A \Delta h_v \quad \text{Gl. 2.9}$$

oder

$$\dot{q} = \dot{m}_f \Delta h_v \quad \text{Gl. 2.10}$$

Dabei entspricht die Wärmestromdichte dem Produkt aus Massenstromdichte und Verdampfungswärme. Die Zeit, die benötigt wird, um das Gut von der Anfangsfeuchte $X_{p\alpha}$ auf die Endfeuchte $X_{p\omega}$ zu trocknen entspricht der Trocknungszeit τ .

2. Theoretische Grundlagen

Im Trocknungsabschnitt II ist eine Verallgemeinerung des Trocknungsverlaufes nicht möglich, da neben dem Wärmekoeffizienten und der Verdampfungswärme noch weitere Faktoren den Prozess beeinflussen. Allerdings lassen sich Angaben zur Endtrocknungsgeschwindigkeit machen. Hierbei wirken sich insbesondere die Einzelwiderstände aus Diffusion und Stoffübergang sowie die Schichtdicke, die Wärmeleitfähigkeit des zu trocknenden Gutes und die Partialdruckgefälle auf die Trocknungszeit aus [17].

2.2.4 Wiederauflösen

2.2.4.1 Der Lösungsprozess

Der Lösungsprozess eines Polymers erfolgt in zwei Abschnitten und ist dabei stark von den intermolekularen Kräften zwischen den Polymerketten abhängig. Die Moleküle des Lösungsmittels diffundieren zunächst in das Molekül, wodurch sich ein aufgequollenes Gel bildet. Nur wenn sich intermolekulare Kräfte wie Vernetzung, Kristallinität oder starke Wasserstoffbrückenbindungen durch starke Polymer-Lösungsmittel-Kräfte überwinden lassen, setzt die zweite Phase ein. Dabei zersetzt sich das Gel schrittweise in eine echte Lösung. Obwohl dieser Lösungsprozess durch Rühren beschleunigt werden kann, kann er über Tage bis Wochen anhalten [4]. Neben dem Rühren wird die Erhöhung der Temperatur und die Verwendung eines Mixers mit hohen Scherraten empfohlen, wobei intensive mechanische Beanspruchung zum Abbau des Polymeres führen kann, was mit einem Viskositätsverlust einhergeht. Die Redispergierung von Xanthan, Pektin und Dextran in Wasser sollte über 10 Minuten bei 80 °C erfolgen. Agar hingegen löst sich erst bei 100 °C vollständig und Gellan nur nach Autoklavieren bei 121 °C. Weiterhin lässt sich verallgemeinern, dass der Löslichkeitsgrad mit zunehmendem Molekulargewicht sowie steigender Polymerkonzentration abnimmt [26].

2. Theoretische Grundlagen

2.2.4.2 Polymerstruktur und Löslichkeit

Durch die Größenunterschiede zwischen Lösungsmittel und Polymer weisen Polymersysteme komplexere Zusammenhänge bezüglich ihrer Löslichkeit auf als in Systemen mit niedrigmolekularen Komponenten. Ebenso wirkt sich die Viskosität sowie Struktur und Molekulargewicht auf die Komplexität aus. Durch Veränderung von Löslichkeitsparametern z.B. Temperatur oder Art des Lösungsmittels lassen sich aus der resultierenden Löslichkeit viele Informationen über das Polymer ableiten. Die räumliche Struktur wirkt sich maßgebend auf die Löslichkeit aus. Vernetzte Polymere lassen sich maximal anquellen, aber lösen sich nie vollständig. Im Umkehrschluss müssen aber nichtlösliche Polymere keineswegs vernetzt sein. Entsprechend hohe Kräfte, um die Löslichkeit zu verhindern, können auch durch andere Eigenschaften erzeugt werden. Ein Beispiel dafür ist Kristallinität. Besonders unpolare kristalline Polymere lösen sich nur bei Temperaturen nahe ihrem kristallinen Schmelzpunkt. Da mit Erreichen des Schmelzpunktes die Kristallinität abnimmt und dieser zusätzlich durch das Lösungsmittel herabgesetzt wird, kann die Löslichkeit bereits weit unter dem eigentlichen Schmelzpunkt auftreten. Mit zunehmender Polarität eines Polymers kann ein entsprechendes Lösungsmittel stärker mit dem Polymer wechselwirken, z.B. durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit die Löslichkeit schon bei Raumtemperatur ermöglichen. Der Verzweigungsgrad wirkt sich ebenfalls auf die Löslichkeit aus. Generell scheinen verzweigte Arten eher in Lösung zu gehen als lineare, bei gleichen chemischen Eigenschaften und Molekulargewicht. Weiterhin beeinflussen thermodynamische Eigenschaften und Molekulargewicht die Löslichkeit [4].

2.2.5 Produktion von Xanthan Gum

Für eine effiziente Produktion von Xanthan Gum dienen unter anderem *Xanthomonas campestris*, *X. phaseoli*, *X. malvacearum*. Glukose als auch Stärke können in Kombination mit Säuren und Enzymen als Substrat für die industrielle Produktion dienen. Glukosekonzentrationen zwischen 1 und 5 % wirken sich dabei besonders positiv auf die Erzeugung des Polysaccharides aus. In jedem Fall wird sie so gewählt, dass sie am Ende der Fermentation minimal ist. undefinierte Stickstoffquellen wie z.B. Maisquellwasser wurden durch Hefe- und Sojaextrakt abgelöst. Als weitere Nährmedienadditive kommen Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid, Sulphate und

2. Theoretische Grundlagen

andere Spurenelemente in Frage. Kontinuierliche Betriebsweisen zeigen ein hohes Risiko der Kontamination auf, weshalb bevorzugt ein 80 stündiger aerober Batch-Betrieb eingesetzt wird, wenngleich dabei die Aufrechterhaltung der Sterilität ebenso eine nicht zu vernachlässigende Aufgabe darstellt. Optimale Wachstumsbedingungen werden bei 28 °C erreicht. Durch die Bildung saurer Metabolite sinkt der pH-Wert im Laufe der Fermentation und erreicht bei pH 5 ein für die Produktion kritisches Level. Mit zunehmender Xanthanbildung nimmt die Viskosität des Mediums stark zu, was die weitere Produktion beeinträchtigt und somit durchschnittlich nur eine Xanthankonzentration von 50 g/l erreicht wird [1].

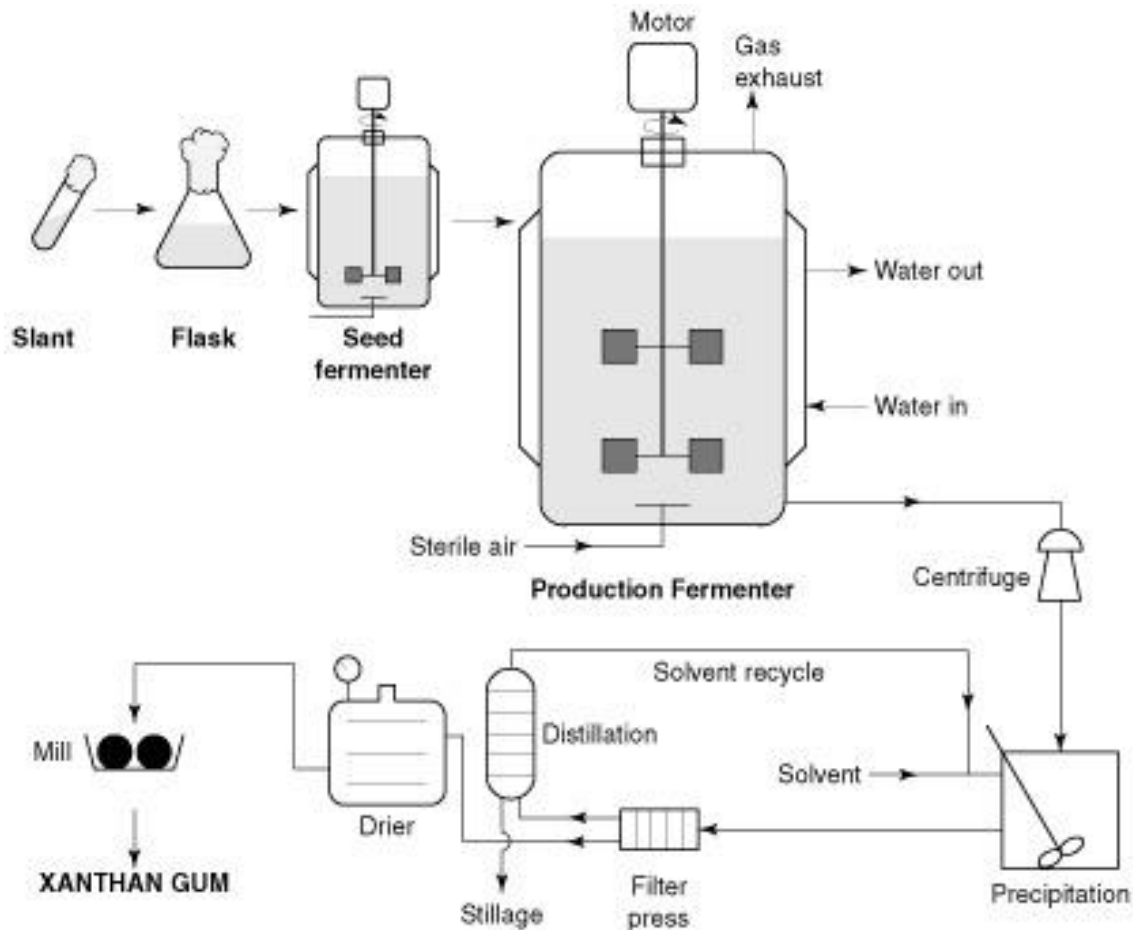


Abbildung 10: Industrielle Produktion von Xanthan [6]

2. Theoretische Grundlagen

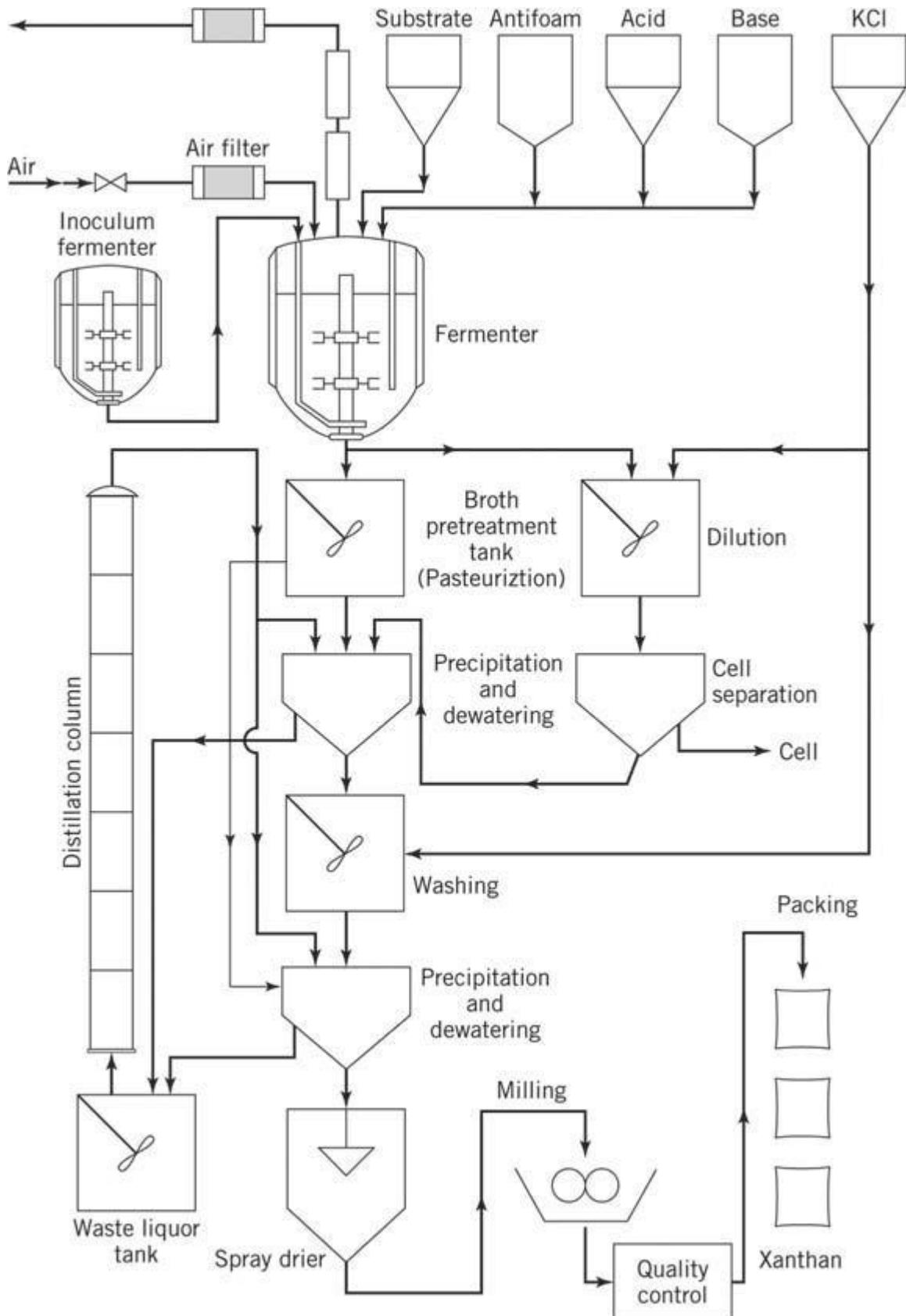


Abbildung 11: Fließbild Xanthanproduktion [23]

2. Theoretische Grundlagen

Die Erarbeitung eines ökonomischen Aufarbeitungsprozesses für hochviskose Fermentationsbrühen, die zudem noch Biomasse enthalten stellt für Verfahrenstechniker eine große Herausforderung dar. Abbildung 10 sowie Abbildung 11 zeigen mögliche Fließbilder der industriellen Xanthanproduktion. Da der Schwerpunkt der Arbeit dem Downstream Processing dient, soll hier nicht weiter auf die Fermentation eingegangen werden. Die Fermentation kann durch Hitzebehandlung gestoppt werden, da *Xanthomonas*-Bakterien keine Sporen bilden. Xanthan kann als hydrophiles Kolloid angesehen werden, das sich vollständig in Wasser löst. Wie bei anderen Hydrokolloiden wird Zentrifugation und Filtration empfohlen, wobei der hohen Viskosität durch Verdünnung mit Wasser oder Ethanol entgegengewirkt wird. Beide Fließbilder schlagen die Fällung mittels eines Lösungsmittels vor. In der Literatur werden dazu insbesondere Ethanol und Isopropanol verwendet [32]. Die anschließende Entwässerung kann z.B. durch eine Filterpresse erfolgen, während das Lösungsmittel durch Destillation rückgewonnen wird um es dem Prozess erneut zuzuführen. Die Fällung kann mit einem Waschschritt kombiniert und bei Bedarf wiederholt werden, um höhere Reinheitsgrade zu erzielen. Die Sprühtrocknung in Abbildung 11 setzt voraus, dass die Entwässerung nur bis zu einer noch sprühbaren Konsistenz erfolgte, während der Kammertrockner in Abbildung 10 auch für pastenartiges Trocknungsgut Verwendung findet. Letzteres deckt sich mit anderen Vorschlägen aus der Literatur, Vakuumtrocknung oder Konvektionstrocknung auf Bandtrocknern zu verwenden und über die Zwischenschritte Vorzerkleinerung, Zerfräsung, Siebung, Produktprüfung und Abpackung ein marktreifes Produkt zu erzeugen [32].

Fällung

Durch Verringerung der Löslichkeit des gelösten Kolloids kommt es zur Präzipitation. Dazu dienen unter anderem Salzzusätze und organische Lösungsmittel. Abhängig vom gewählten Alkohol ist die Fermentationsbrühe in verschiedenen Anteilen mit Methanol, Isopropanol, Aceton oder Ethanol mischbar, bevor die Präzipitation einsetzt. Die Literatur beschreibt weiterhin eine bei der Fällung auftretende Übergangszone. Bei Zugabe von 30 % (w/v) Isopropanol zu einer Xanthanlösung wird diese anhand der Änderung der optischen Dichte nachweisbar. Jedoch trennt sich bei dieser Lösungsmittelkonzentration das Xanthan noch nicht vollständig von der Fermentationsbrühe. Erst bei Zugabe von weiterem Lösungsmittel zu einer Konzentration von mindestens 50 % (w/v) Isopropanol kann von einer vollständigen

2. Theoretische Grundlagen

Fällung ausgegangen werden. Selbst dann lässt sich das Präzipitat noch durch weitere Zugabe des Nichtlösungsmittels deutlich verfestigen [31]. Häufig wird neben dem organischen Lösungsmittel auch noch ein Elektrolyt, z.B. Kaliumchlorid 1 % (w/v) hinzugegeben. Dadurch lässt sich die benötigte Isopropanolmenge um ungefähr 30 % verringern. Eine hohe Polymerkonzentration nach der Fermentation sowie eine hohe Salzkonzentration vor der Fällung verringern somit deutlich den Anteil an organischem Lösungsmittel [9].

Andere Versuche zeigten, dass von Isopropanol und Aceton mindestens 3 Volumen pro Volumen Fermentationsbrühe benötigt werden und niedere Alkohole wie Ethanol erst ab 6 Volumen pro Volumen Fermentationsbrühe zur vollständigen Ausfällung des Polysaccharides führen [7].

Filtration

Eine Filtration dient der Aufkonzentrierung der Xanthanlösung um infolgedessen das benötigte Alkoholvolumen bei der Fällung zu mindern. Mit Ultrafiltration kann eine Xanthanlösung auf 15 % (w/v) aufkonzentriert werden wodurch bis zu 80 % der Energiekosten zur Ethanolrückgewinnung eingespart werden können. Durch die starke Viskositätszunahme handelt es sich jedoch um einen langwierigen Prozess bei niedrigem Fluss. Der Flussverminderung kann teilweise durch Elektrofiltration entgegengewirkt werden [13], aber auch durch die Bildung eines spezifischen Filterkuchens. Weiterhin ist bekannt, dass sich Fällung und Filtration kombinieren lassen und die so ausgebildeten Morphologien eine Ultrafiltration positiv beeinflussen können. Dabei resultieren die verschiedenen Morphologien aus dem Kräftegleichgewicht zwischen Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Molekülen. Überwiegen die Anziehungskräfte entsteht ein dichtes Gel, wohingegen eine überwiegende Abstoßung der Ketten zu einer porösen Struktur führt [31].

Trocknung

Die Trocknung wird vereinfacht, indem vom feuchten Präzipitat zunächst überschüssiges Wasser abgetrennt wird. Dies kann durch Zentrifugation oder Pressfiltration erfolgen.

Unterstützend zu Batch- oder kontinuierlichen Trocknern können Vakuum oder Inertgas eingesetzt werden, wodurch die Anhäufung des Lösungsmittels im Produkt verringert wird. Weitere vielfach verwendete Geräte umfassen Umlufttrockner und

2. Theoretische Grundlagen

Trommeltrockner. Ist eine Abtrennung der Zellen nicht notwendig und genügt ein geringer Reinigungsgrad wird die Trocknung der Fermentationsbrühe per Trockentrommel oder Sprühtrocknung vorgeschlagen [7][9]. Nach der Trocknung weisen viele kommerzielle Xanthane noch eine Restfeuchte von 10 % auf [7]. Mithilfe von Sieben lässt sich beim Zermahlen die Partikelgröße einstellen und kontrollieren. Während der Trocknung und Zerkleinerung ist auf die entstehenden, hohen Temperaturen zu achten, da diese das Produkt insbesondere bezüglich Kettenlänge und Farbe schädigen können. Zudem führt schnelles Trocknen zum sogenannten „case hardening“. Dabei verdichtet sich die äußere Schicht des Trockengutes und behindert so die Diffusion der Feuchtigkeit aus dem Kern. Daraus resultiert eine unhomogene Feuchteverteilung, wodurch wiederum späteres Hydratisieren erschwert wird [9].

2.2.6 Downstream Processing am Bsp. Pullulan

Der Stamm *Aureobasidium pullulans* bildet das exozelluläre Homopolysaccharid Pullulan, dass nur aus α -D-Glucose besteht. Alpha-1-6-verknüpfte Maltotrioseeinheiten, die selbst alpha-1-4-verknüpft sind, stellen das Grundgerüst des linearen Polymeres mit einer molekularen Masse von 10^3 bis $3 \cdot 10^6$ dar [30]. Pullulan bildet dünne, transparente Filme, die zudem fettabweisend und fast undurchlässig für Sauerstoff sind. Das macht Pullulan insbesondere für die Verpackungstechnik interessant, da Lebensmittel so länger frisch erscheinen. Auch als Klebstoff und Stärkeersatz findet Pullulan vielfältig Anwendung. Für industrielle Zwecke (Adhäsiv, Dispersion) genügen oftmals Aufkonzentrierung, Trocknung und Pulverisierung der Fermentationsbrühe. In dieser befinden sich jedoch grün-schwarze Melaninpigmente deren Entfernung für die Verwendung im Lebensmittelbereich mittels Aktivkohle erfolgen kann. Im Pharmabereich werden weitere Reinheitsgrade durch Alkoholfraktionierung, Membranfiltration und Entsalzung herbeigeführt [33].

2. Theoretische Grundlagen

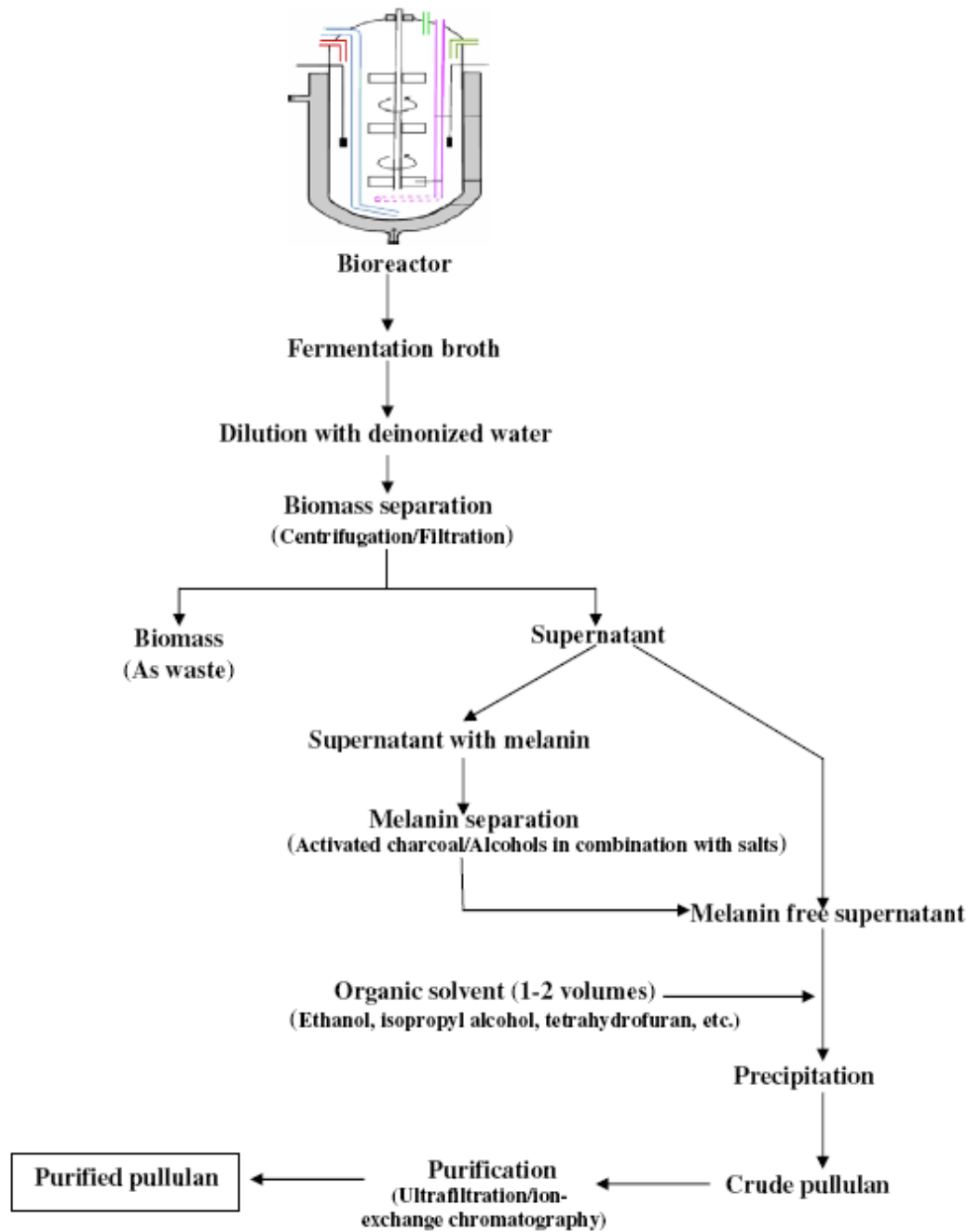


Abbildung 12: Downstream Processing von Pullulan [23]

Abbildung 12 veranschaulicht ein mögliches Aufarbeitungsschema von Pullulan nach der Fermentation. Vor der Biomasseabtrennung erfolgt zunächst die Verdünnung der viskosen Fermentationsbrühe. Durch Zentrifugation oder Filtration lassen sich Zellen von der Fermentationsbrühe abtrennen. Im Überstand, der schon mit Beschleunigungen von 2500 g für 4 Minuten erzeugt wird, verbleibt dabei das gelöste Rohpolysaccharid [24].

2. Theoretische Grundlagen

Biomasse wird dem Abfallkreislauf zugeführt, während der mit Melanin verunreinigte Überstand mittels Aktivkohle gereinigt werden kann. Zur Aufarbeitung des Roh-Polymeres zum reinen Produkt empfiehlt sich die Präzipitation des Exopolysaccharides. Auch bei Pullulan erweisen sich organische Lösungsmittel mit hohem Molekulargewicht und niedriger Hydrophilizität (Propanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran etc.) als effizienter als die niedrigmolekularen, stärker hydrophilen Lösungsmittel [16]. In der Literatur finden sich Angaben, dass mit 2 Volumen eiskaltem Isopropanol und einem Volumen Pullulanlösung nach einer Präzipitationszeit von 12 h am meisten Produkt gewonnen werden kann. Die Zentrifugation des Präzipitates erfolgte über 10 min, bei 2500 g, 4 °C [24]. Andere Studien zeigen, dass für eine vollständige Produktabtrennung mindestens 2-3 Volumen eines organischen Lösungsmittels zum Überstand der abzentrifugierten Fermentationsbrühe gegeben werden müssen [34]. Angaben bezüglich der Präzipitationszeiten reichen von 1 bis 6 Stunden [19][34].

Häufig wird die Fällung bei einer Temperatur von 4 °C durchgeführt, während die Trocknungstemperaturen von 60 °C bzw. 80 °C bis 105 °C variieren, stets aber bis zum Erreichen eines konstanten Gewichtes [15][33][22].

3 Material und Methoden

3.1 Chemikalien und Geräte

Tabelle 5: Material und Geräte

Material/Gerät	Hersteller
BASF-interne Angaben	

Tabelle 6: Chemikalien und Geräte

Chemikalie	Summenformel	Hersteller
BASF-interne Angaben		

3.2 Analytik

3.2.1 Biopolymerbestimmung

Die Biopolymerbestimmung erfolgte durch eine BASF-interne Methode.

3.2.2 Viskosität

Die Viskosität stellt ein Gütemaß der Biopolymerlösung dar. Durch verschiedene Aufarbeitungsprozesse wie z.B. Filtration, Zugabe von Säuren oder Basen, Trocknung und Rücklösen kann das Biopolymer in seiner Molekularstruktur beschädigt werden, wodurch sich bei gleicher Polymerkonzentration geringere Viskositäten einstellen. Zur Messung der Viskosität wurde ein Rotationsviskosimeter mit Doppelkegel-Anordnung verwendet, mit Temperierung auf XX °C über ein Thermostat. Die Messdaten wurden mittels einer Datenerfassungssoftware aufgenommen. Dazu wurde das Programm „3_Scherraten_fuer_X.rwj“ gestartet und den Anweisungen der Benutzeroberfläche gefolgt. Nach der Nullpunktbestimmung des Rotors wurden XXX ml Probe auf den Stator pipettiert und der automatische Messprozess gestartet. Die Messungen wurden bei den Scherraten X/s XXX/s und XXXX/s durchgeführt und die Ergebnisse im „txt“-Format hinterlegt bzw. per Hand übernommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden für die Auswertung nur die Resultate der Scherrate X/s

3. Material und Methoden

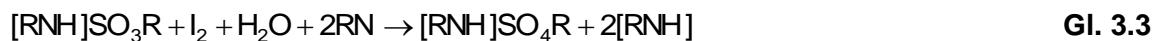
herangezogen. Zwar wirkt sich der Einfluss von z.B. Luftbläschen vermutlich stärker auf das Ergebnis aus, andererseits könnte durch Produktaustritt an der oberen Kegelöffnung bei höheren Scherraten ebenfalls eine Verfälschung auftreten.

3.2.3 Karl-Fischer-Titration

Die Bestimmung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration basiert auf einer Redoxreaktion, bei der Schwefeldioxid (SO_2) durch Jod (I_2) oxidiert wird, solange Wasser zur Verfügung steht. Dieses wird aus der zu untersuchenden Probe herausgelöst. Als Lösungsmittel findet besonders Methanol Verwendung, da es für ein genaues stöchiometrisches Verhältnis 1:1 ($\text{I}_2:\text{H}_2\text{O}$) sorgt.



Die entstehenden Protonen werden durch eine Base weggefangen und der pH bei 5 - 8 gepuffert. Früher diente dafür Pyridin, welches jedoch wegen seiner Toxizität durch Amine oder Salze organischer Säuren ersetzt wurde (z.B. Imidazol). Bei dem Reaktionsmechanismus handelt es sich um einen zweistufigen Mechanismus. Durch Auflösung von Schwefeldioxid in Methanol entsteht das Methyl-Sulfit-Anion, wobei das Gleichgewicht der Reaktion durch die Base nach rechts verschoben wird. Solange Wasser vorhanden ist, wird im zweiten Schritt das Alkyl-Sulfit-Anion durch Jod zu Methyl-Sulfat oxidiert. Dabei wird das gelb-braune Jod selbst reduziert und entfärbt sich infolgedessen.



RN - Base

R - Alkylrest des Alkohols

Bei Verbrauch des gesamten Wassers erfolgt keine Entfärbung des Jods mehr, was zur gelb-braunen Färbung des Lösungsmittels führt und somit das Ende der Reaktion anzeigt. Der Endpunkt der Titration kann zudem biamperometrisch ermittelt werden. Denn erst bei Überschreitung des Äquivalenzpunktes, tritt kathodisch reduzierbares I_2 und anodisch oxidierbare I^- -Ionen gleichzeitig auf. In diesem Moment verlassen

3. Material und Methoden

Elektronen die Kathode zur Reduktion des I_2 und gehen gleichermaßen aus der Lösung in die Anode (Oxidation I^-). Der steile Stromanstieg zwischen zwei polarisierten Platinelektroden, indiziert den Abbruch der Reaktion [10].

Die Bestimmung der Restfeuchte im Trockenprodukt wurde über eine Karl-Fischer-Titration mit der Titrationsapparatur von [REDACTED] durchgeführt. In Vorbereitung wurden einige Blättchen des Polymertrockengutes mit einer Analysenmühle zerkleinert. Um eine Überhitzung zu verhindern und somit Feuchtigkeitsverluste zu minimieren erfolgte die Zerkleinerung etwa 10-15 Mal für jeweils 10-15 Sekunden und anschließender Abkühlzeit (10 Sekunden). Zur Titration wurde für exaktere Ergebnisse nur das pulverige Trockengut eingesetzt. Die Bedienung der Titrationsanlage erfolgte nach der Betriebsanweisung [3] der Titrationsapparatur unter dem Abzug bei Raumtemperatur (RT). Der Zylinder mit der Titrationslösung wurde zunächst geleert und neu befüllt, um mögliche Bläschen aus den Leitungen zu entfernen. Nach dem Solventwechsel wurde der Modus „TITER“ ausgewählt, wodurch das Solvent konditioniert wurde, d.h. alles Wasser aus dem Lösungsmittel wurde durch Titration entfernt. Durch eine Wartezeit von 15 Minuten wurde sichergestellt, dass auch die eingetragene Luftfeuchtigkeit entfernt wurde. Bei Aufleuchten einer grünen Lampe galt die Lösung als konditioniert. Die Titerbestimmung dient der Ermittlung des Faktors zwischen theoretischem und tatsächlichem Wassergehalt der Titrationslösung. Dazu wurden etwa 4 ml Titrationslösung mit einer 5 ml Spritze mit Kanüle aufgezogen und die Gesamtmasse auf der mit dem Titrino verbundenen Analysenwaage tariert. Danach wurde etwa 1 ml der Titrationslösung durch ein Septum in das Solvent gespritzt und die Spritze auf die Waage zurückgelegt. Der Masseverlust wurde mittels Knopfdruck an den Titrino übermittelt und durch Betätigung der „START“-Taste begann der Titrationsprozess. Diese Methode wurde 3 Mal wiederholt und der entsprechende Titer als Mittelwert an den Titrationsapparat übermittelt. Im Anschluss daran erfolgte die eigentliche Karl-Fischer-Titration. Dazu wurde über Betätigung der Taste „MODE“ in den „KFT“ Modus gewechselt. Durch „START“ wurde das Solvent konditioniert. Die weiteren Schritte wurden analog zur Titerbestimmung durchgeführt, jedoch erfolgte die Einwaage der Probe (etwa 0,3 g) in einem Wägegglas und die Überführung der Probe ins Solvent über einen Pfropfen. Im Modus „EXTRAKTIONSPARAMETER“ wurde zusätzlich die Extraktionszeit auf - 60 Sekunden eingestellt.

3.3 Standardprotokoll Fällung mit Fällmittel 1

Zur Vereinfachung der Versuchsbeschreibung und aus Gründen der Reproduzierbarkeit von Versuchen und Ergebnissen wurde für einige Methoden ein Standardprotokoll angefertigt.

Zur Fällung wurde eine X %ige (w/w) Stammlösung aus Fällmittel 1 und Wasser hergestellt. Dazu wurden gleiche Massenanteile des Fällmittels 1 und Wasser in einer Laborflasche vermennt und X h bei XX °C auf dem Magnetrührer (Stufe 4-5) gemischt bis eine klare, blasenfreie Lösung entstand.

Das Permeat wurde im geeigneten Behälter (z.B. XX ml Falcon) mit der Stammlösung Fällmittel 1 vermennt und X min geschüttelt bzw. gevortext. Die Probe wurde X min bei XXXX rpm (XXXXX g) zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und das Präzipitat mittels eines Spatels aus dem Falcon genommen.

Aus früheren Versuchen war bekannt ab welcher Fällmittelkonzentration das Biopolymer zu einem Großteil ausfällbar ist.

3.4 Standardprotokoll Fällung mit Fällmittel 2

Die Fällung des Biopolymeres erfolgte durch Zugabe von X Teilen Fällmittel 2 zum Permeat. Im Anschluss wurde die Probe X min geschüttelt bzw. gevortext bis sich eine deutliche Phasentrennung zeigte. Die Phasenseparation erfolgte schließlich durch Zentrifugation über X min bei XXXX rpm (XXXXX g). Nach Verwerfung des Überstandes wurde das Präzipitat für weitere Versuchsschritte verwendet.

3.5 Standardprotokoll Rücklösen

Zum Rücklösen eines mit Fällmittel 1 gefälltem Trockengutes wurde dieses in ca. X mm breite Streifen zerschnitten und in ein XXX ml Becherglas mit Rührfisch gegeben. Die durch Fällmittel 2 gefällten bzw. nicht gefällten Güter wurden zunächst mit etwa X ml AP-Wasser beträufelt und nach einer Quellzeit von X min aus der Petrischale in ein XXX ml Becherglas mit Rührfisch überführt. Nach einer Rührzeit von XX min wurden die Proben mittels einer X ml Spritze aufgeschäumt. Dazu wurden die Proben in die Spritze

3. Material und Methoden

aufgezogen und gegen das Becherglas ausgedrückt, sodass die Brocken durch die auftretende Scherung verkleinert wurden. Die vorbehandelten Proben wurden schließlich in ein XX ml Falcon überführt und mit AP-Wasser auf die Ausgangsmasse (Einwaage) aufgefüllt. Die rückverdünnten Proben wurden im Falcon X min mit XXXX rpm turraxiert und im Anschluss X min bei XXXX rpm (XXXXX g) abzentrifugiert. Das Turraxieren und Abzentrifugieren wurde zweimal wiederholt. Die Probe wurde als rückgelöst interpretiert, wenn nach dem letzten Zentrifugationsschritt kein Präzipitat entstand. Dies wurde optisch untersucht, darauf basierend, dass ungelöstes Biopolymer einen Lichtstrahl reflektiert und die Partikel dadurch für den Betrachter sichtbar wurden.

3.6 Fällmittel 1

3.6.1 Präzipitatkonsistenz

Die Fällung (3.3) wurde mit 3 verschiedenen Konzentrationen des Fällmittels 1 durchgeführt und die Auswirkung auf das Präzipitat dokumentiert.

3.6.2 Einfluss von Salzen bei Fällung mit Fällmittel 1

Durch Einrühren einer definierten Menge aus 5 verschiedenen Salzen zum Fällmittel 1 wurde je eine X %ige (w/w) Salz-Fällmittel-1-Lösung erzeugt. In 3 Zugabeschritten wurde die benötigte Menge an Salz-Fällmittel-1-Lösung bestimmt, die benötigt wird, um eine vollständige Abtrennung des Biopolymeres vom Permeat zu ermöglichen. Dazu wurden in je einem XX ml Falcon XX g Permeat vorgelegt und mit einer definierten Menge des entsprechenden Salz-Fällmittel-1-Gemisches versetzt. Nach Zugabe 1 wurden die Proben X min auf dem Vortex geschüttelt und X min bei XXXX rpm zentrifugiert. Durch eine optische Kontrolle wurden die Proben bzgl. des Fällungsgrades bewertet. Eine Probe galt als vollständig gefällt wenn sich ein Präzipitat durch eine scharfe Grenze vom Überstand abzeichnete und der Überstand einer wässrigen Lösung glich.

3. Material und Methoden

3.6.3 Permeatviskosität

XX g Permeat wurden im XX ml Falcon vorgelegt und 4 verschiedene Fällmittel-1-konzentrationen (XX, XX, XX bzw. XX g/l) hinzupipettiert. Die Proben wurden X min gevortext und X min bei XXXX rpm zentrifugiert, um festzustellen, ob sich das ausgefallene Polymer abzentrifugieren lässt. Daraufhin erfolgte die Viskositätsbestimmung des Überstandes nach (3.2.2).

3.7 Fällung mit Fällmittel 2

3.7.1 Präzipitatkonsistenz

Im XX ml Falcon wurden XX g Permeat mit XX g Fällmittel 2 vermischt, X min geschüttelt und X min bei XXXX rpm abzentrifugiert. Im Anschluss daran wurde die Masse des Präzipitates bestimmt. Dieses wurde durch Zugabe von weiteren XX g Fällmittel 2 gewaschen und erneut X min bei XXXX rpm zentrifugiert und die Masse des Präzipitates bestimmt. Durch einen letzten Waschschrift mit XX g Fällmittel 2 und Zentrifugation über X min bei XXXX rpm, wurde das Präzipitat ein letztes Mal komprimiert und die Feuchtmasse bestimmt. Danach wurde das Präzipitat zwischen Küchenrolle ausgedrückt und zu einer festen Struktur verdichtet. Diese komprimierte Form wurde per Hand durch Zupfen aufgelöst um eine faserige Struktur zu erhalten.

3.8 Trocknung und Rücklöseeigenschaften

3.8.1 Trocknungstemperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Trocknungstemperatur auf die Rücklöseeigenschaften wurden zwei Permeatproben mit XX g/l Fällmittel 1 gefällt (3.3). Die Präzipitate wurden auf je einer Plastikpetrischale ausgestrichen und bei Trocknungstemperatur 1 bzw. 2 über einen definierten Zeitraum mit der Trocknungsmethode 1 getrocknet. Das Rücklösen (3.5) und die Viskositätsbestimmung (3.2.2) erfolgten nach den Standardprotokollen. Weiterhin wurde nach dem Rücklösen eine Biopolymeranalyse nach der BASF-internen Methode durchgeführt (3.2.1).

3. Material und Methoden

3.8.2 Trocknung

Zur Bestimmung des Einflusses der Trocknung auf die Wiederfindungsrate der Viskosität wurden unterschiedliche Permeate mit 3 verschiedenen Fällmitteln nach den Standardprotokollen gefällt. Die Präzipitate wurden bei Trocknungstemperatur 1 über 3 Zeitintervalle mit der Trocknungsmethode 1 getrocknet.

Weiterhin wurde mit Trocknungsmethode 2 (Abbildung 13) der Masseverlust eines Präzipitates über die Zeit aufgezeichnet um eine Aussage über den Trocknungsverlauf treffen zu können. Dazu wurden XX g Permeat mit einer Schichtdicke von etwa X - X mm auf einer Teflon beschichteten Platte (10 x 5 cm) ausgestrichen. Die Konstruktion sah vor, dass sich die Platte im Trockenapparat 2 befand und über einen Metallstab mit einer Waage in Verbindung stand. Somit wurde der Massenverlust des Präzipitates digital aufgezeichnet. Die Temperatur wurde auf XX °C eingestellt. Ein Temperaturfühler übermittelte die tatsächliche Temperatur über dem Trockengut (Abbildung 14).



Abbildung 13: Aufbau Trockenapparat 2

3. Material und Methoden



Abbildung 14: 10 g Präzipitat im Trockenapparat 2 mit Temperaturfühler

3.8.3 Restfeuchtebestimmung und Massenbilanz

Die Restfeuchte eines getrockneten Permeats wurde durch das Aufstellen einer Massenbilanz bzw. durch Karl-Fischer-Titration (3.2.3) ermittelt. Für die Massenbilanz wurden XXXX ml Permeat mit XXX g Fällmittel 1 Stammlösung gefällt. Dazu wurde das Permeat in einer 5 L Glasflasche mit der Stammlösung vermischt und X min geschüttelt. Nach einer Verweilzeit von X min wurde erneut geschüttelt und die Probe X min bei XXXX g zentrifugiert. Vom Präzipitat wurden im Anschluss XX g schrittweise getrocknet. Dazu wurde eine etwa XX cm dicke Schicht des Präzipitats auf Alufolie gestrichen. Nach jedem Trocknungsschritt wurde ein beliebiger Teil des Trockenproduktes für die weitere Trocknung eingesetzt. Zu jedem Trocknungsschritt wurde das Gut entsprechend der Massenbilanz auf dessen Originalkonzentration rückgelöst (3.5). Als Originalkonzentration wurde hierbei erneut nicht die Polymerkonzentration des Permeates herangezogen, sondern das Trockenprodukt auf die Ausgangsmasse des Permeates rückgelöst.

Tabelle 7: Trocknungsverlauf

	Trockenmethode 1	Trockenmethode 2	Trockenmethode 3
Einwaage [g]	■	■	■
Endmasse [g]	■	■	■

3.8.4 Additive

3.8.4.1 Zusatz 1/Zusatz2 nach Fällmethode 1/Trocknung und Rücklösen

Um eine Aussage treffen zu können, welche Stoffe sich negativ auf das Rücklöseverhalten des getrockneten Biopolymeres auswirken, wurden einem mit XX g/l Fällmittel 1 gefällten und rückgelösten Permeat die Zusätze 1 bzw. 2 beigemischt, um eine definierte Konzentration von 2,5 % (w/w) einzustellen. Davon wurden 20 g auf Plastikpetrischalen aufgetragen und XX h bei Trocknungstemperatur 1 mit der Trockenmethode 1 getrocknet. Das Rücklösen erfolgte nach dem Standardprotokoll (3.5). Zusätzlich wurde für die Zusätze 1 und 2 eine Nullprobe erstellt um den Einfluss der Proben auf die Viskosität von Wasser zu untersuchen. Dazu wurden Lösungen mit gleicher Konzentration wie bereits beschrieben aus den Zusatzstoffen hergestellt, und deren Viskosität bestimmt (3.2.2).

3.8.4.2 Zusatz 1 zum Permeat

Zu XX g einer Permeatprobe wurden X g Zusatz 1 hinzugegeben, um eine X %ige (w/w) Lösung zu erzeugen. Diese Probe und ein weiteres unbehandeltes Permeat wurden zu je XX g in Plastikpetrischalen eingewogen und diese XX h bei der Trocknungstemperatur 1 mit der Trocknungsmethode 1 getrocknet. Das Rücklöseverfahren und die Viskositätsbestimmung entsprachen den Standardprotokollen 3.5 und 3.2.2.

3.8.4.3 Zusatz 1 und Zusatz 3 zum Permeat

Zusätzlich zu Zusatz 1 wurde Zusatz 3 auf die Beeinflussung der Rücklösbarkeit untersucht. Dazu wurde Permeat mit Zusatz 1 bzw. Zusatz 2 vermengt um 3 verschiedene Konzentrationen einzustellen. Von den Proben wurde die Viskosität bestimmt (3.2.2) und im Anschluss eine definierte Menge in Plastikpetrischalen eingewogen und XX h mit der Trocknungsmethode 1 bei Trocknungstemperatur 1 getrocknet. Im Anschluss erfolgte der Rücklösevorgang (3.5) und die Viskositätsmessung (3.2.2).

3.8.5 Trocknungsmethode 3

Zur Simulation der Maßstabsvergrößerung aus dem Labormaßstab in den industriellen Maßstab wurden Versuche mit der Trocknungsmethode 3 durchgeführt. Dazu wurden XXX g Permeat nach dem Standardprotokoll 3.3 gefällt, wobei jedoch eine verminderte g-Zahl verwendet wurde (X min bei XXXX g). Nach der Zentrifugation wurden die Überstände verworfen, die Einzelpräzipitate vermischt und in dem cremigen Zustand gleichmäßig dünn ($< X$ mm) auf Alufolie ausgestrichen. Die Trocknung erfolgte über die Trocknungsmethode 3, bei definierter Zeit und Temperatur. Neben dem Rücklösen eines Teiles des Trockenproduktes auf die Ausgangskonzentration (3.5) wurde ein zweiter Teil für die Restfeuchtebestimmung nach Karl-Fischer (3.2.3) verwendet.

3.8.6 Trocknungsmethode 4

Aus dem Versuch 3.8.5 war bekannt, dass durch Fällmittel 1 gefälltes Permeat, das bei niedrigerer Drehzahl zentrifugiert wurde, eine cremigere Konsistenz aufweist. Dieser Effekt sollte für die Trocknungsmethode 4 genutzt werden. In einer Laborflasche wurden dazu X Liter Permeat und XXX g Fällmittel 1 Stammlösung X % (w/w) durch X min Schütteln vermischt. Die Lösung wurde auf 50 ml Falcons verteilt und je eine Minute bei verminderter Zentrifugalbeschleunigung (XXXX g) zentrifugiert. Die Überstände wurden vom Präzipitat abgegossen und alle Präzipitate zusammengeführt. Die Messdaten der Trocknungsapparatur 4 wurden computergestützt ermittelt.

3.8.7 Massenbilanz

Die Aufstellung einer Massenbilanz soll die Verteilung von Biopolymer und Fermentationszusätzen während der Fällung bzw. Trocknung verdeutlichen. Dazu wurden drei verschiedene Permeatproben verwendet. Von allen Permeaten wurde zunächst die Konzentrationen der Fermentationszusätze analog 3.2.1 bestimmt.

Fällung mit Fällmittel 1

Je XX g Permeatprobe wurden nach dem Standardprotokoll 3.3 gefällt und die Überstände jeweils einer analytischen Untersuchung auf ausgewählte Fermentationsparameter unterzogen (3.2.1).

3. Material und Methoden

Fällung mit Fällmittel 2

Es wurden ebenfalls je XX g der Permeate für die Fällung verwendet. Diese erfolgte nach dem Standardprotokoll 3.4. Daran schloss sich ebenso die analytische Untersuchung der Überstände an (3.2.1).

Die Ermittlung der Feuchtegehalte erfolgte gravimetrisch. Dazu wurden die Feuchtmassen der Präzipitate bestimmt, sowie die Massen der Trockenprodukte nach Trockenmethode 1 bei definierter Zeit und Temperatur.

Das Rücklösen der Trockengüter erfolgte jeweils auf die Ausgangsmasse (3.5). Daran schloss sich erneut die analytische Untersuchung der Fermentationsparameter an, die letztlich als Vergleich zu den Ergebnissen der Überstände diente und Aufschluss gab, wie viel Biopolymer aus dem Originalpermeat ausgefällt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Fällung mit Fällmittel 1

4.1.1 Präzipitatkonsistenz

Werte: BASF-intern



Abbildung 15: Präzipitatfeuchtmasse bei verschiedenen Fällmittel-1-Konzentrationen

Mit zunehmender Fällmittel-Konzentration sinkt die abtrennbare Präzipitatfeuchtmasse und nimmt dabei an Kompaktheit zu (Abbildung 15). In ähnlichem Maße steigt im Gegenzug die Masse des Überstandes an. Je mehr Fällmittel 1 verwendet wird umso kompakter erscheint das Präzipitat.

4.1.2 Einfluss von Salzen bei Fällung mit Fällmittel 1

Werte: BASF-intern

Zwischen den gewählten Salzen tritt kein signifikanter Unterschied bezüglich der benötigten Salz-Fällmittel-1-Menge auf. Um eine vollständige Präzipitation zu erzielen wird von allen Gemischen ähnlich viel benötigt.

4.1.3 Permeatviskosität

Durch Zugabe von Fällmittel 1 lässt sich mit steigender Konzentration eine stetige Verringerung der Viskosität erreichen. Abbildung 16 verdeutlicht die Viskositätsabnahme mit steigender Konzentration des Fällmittels. Die Zugabe hatte mit zunehmender Konzentration eine Trübung des Permeates zur Folge, die jedoch durch Zentrifugation (X min bei XXXX rpm) nicht beseitigt wurde.

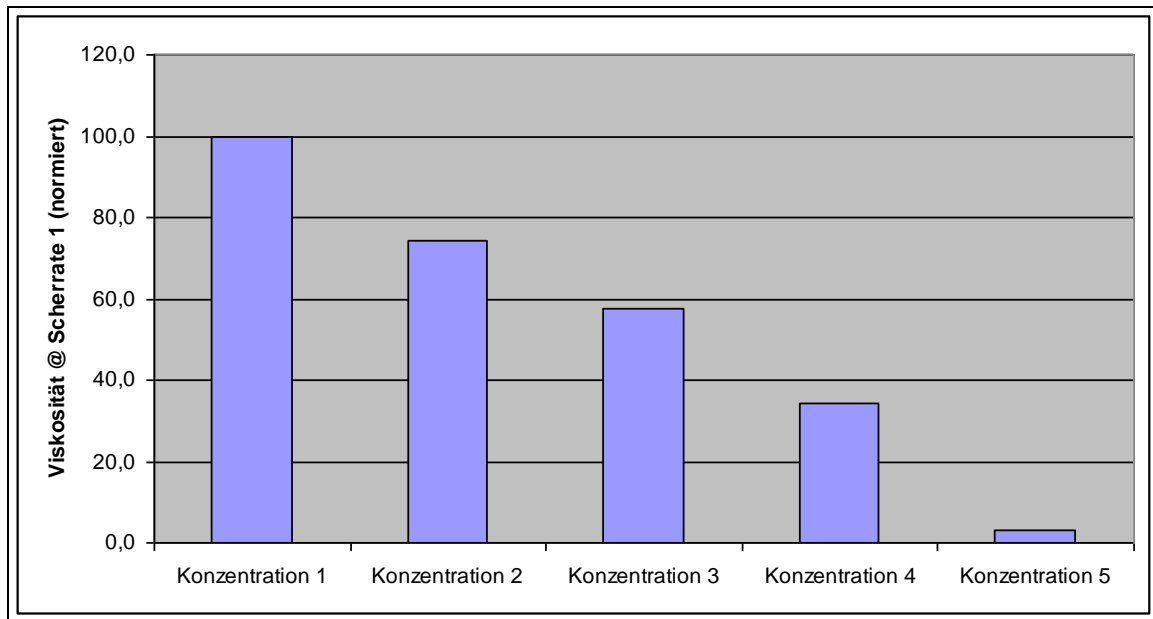


Abbildung 16: Viskositätsabnahme durch Zugabe von Fällmittel 1 in verschiedenen Konzentrationen

4.1.4 Diskussion Fällung mit Fällmittel 1

Die Fällung mittels Fällmittel 1 stellt eine Möglichkeit dar das Biopolymer aus dem Permeat auszutreiben. Bei Zugabe von Konzentrationen unterhalb der Fällgrenze scheint das Polymer innerhalb einiger Minuten nicht vollständig aus der Lösung zu fallen. Dies zeigte sich im Versuch 3.6.3. Es ist davon auszugehen, dass das Polymer dennoch nicht mehr als gelöst vorliegt. Der genaue Fällmechanismus durch das Fällmittel 1 ist bisher nicht geklärt. Eine mögliche Erklärung für die eintretende Trübung bei Fällmittelzugabe, könnte die Zerstörung der Hydrathülle der Biopolymerketten sein, solange bis die Wechselwirkungen zwischen Wasser und Polymer so abgeschwächt sind, dass dieses schließlich nicht mehr in Lösung gehalten werden kann. Ein möglicher Grund dafür ist in der starken Hygroskopizität des Fällmittels zu finden. Je mehr davon zugegeben wird, umso mehr Wassermoleküle werden vom Biopolymer entfernt und hydratisieren bevorzugt das Fällmittel. Dieses wirkt sich im Gegensatz zum Biopolymer nicht so außerordentlich stark auf die Viskosität einer wässrigen Lösung aus, wodurch die Viskosität insgesamt verringert wird. Nach Fällung mit Konzentrationen unterhalb der Fällgrenze konnte keine Abtrennung des Präzipitates erfolgen. Andere Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei Erhöhung der Zentrifugationszeit auf XX Minuten eine Abtrennung des Biopolymeres möglich ist. Demzufolge handelt es sich bei der Trübung

4 Ergebnisse und Diskussion

um Polymerketten, die auf Mikroebene partiell gefällt sind. Da gelöstes Polymer die Viskosität deutlich mehr steigert, als gefälltes Polymer, sinkt infolgedessen die Viskosität.

Im Versuch 3.6.1 wird der Einfluss der gewählten Fällmittelkonzentration auf das Präzipitat verdeutlicht. Ab einer Konzentration von XX g/l Fällmittel 1 ist ein Großteil des Biopolymers aus der Permeatlösung ausgefallen und kann durch Zentrifugation über X min bei XXXX rpm vom Lösungsmittel abgetrennt werden. Das dabei erhaltene Präzipitat liegt jedoch relativ wässrig vor. Bei Erhöhung der Fällmittelkonzentration 1 auf XX g/l zeigt sich bereits eine deutliche Verdichtung des Präzipitates. Das aus dem Präzipitat zusätzlich verdrängte Lösungsmittel findet sich im Überstand wieder. Zwar sinkt die Präzipitatfeuchtmasse mit steigender Fällmittelkonzentration, jedoch nimmt die Masse des Überstandes nicht um den gleichen Betrag zu. Diese Abweichungen entstanden wahrscheinlich durch Messungenauigkeiten. Bei der Abtrennung des Präzipitates haftet zum einen stets ungleichmäßig viel Lösungsmittel als Oberflächenfeuchte an, weiterhin verbleibt stets Überstand am Behälterrand und wird demnach bei der Massenbestimmung nicht berücksichtigt. Bei den hier vorliegenden geringen Mengen ergeben sich dadurch große Abweichungen.

Der Einfluss von Salzen wurde untersucht, da diese bei der Produktion von z.B. Xanthan Verwendung finden um die Menge des benötigten organischen Fällmittels um bis zu 30 % zu mindern [9]. Zwar handelt es sich bei Xanthan und dem untersuchten Biopolymer jeweils um Polymere, die die Viskosität wässriger Lösungen beeinflussen, jedoch sind sie bezüglich ihrer Molekularstruktur verschieden. Daher resultieren von Grund auf verschiedene intermolekulare Kräfteverteilungen sowie ungleiche Wechselwirkungen mit Ionen. Während Salze direkt an Xanthan binden und somit das Potential signifikant verändern können, erfährt das Biopolymer eine geringere Ladungsverschiebung. Das lässt vermuten, dass sich Salze wenig positiv auf den Fällmechanismus auswirken. Diese Vermutung wurde durch den Versuch (3.6.2) bestärkt. Weder einwertige noch zweiwertige Salze haben die benötigte Menge an Fällmittel 1 signifikant beeinflusst.

4.2 Fällung mit Fällmittel 2

4.2.1 Präzipitatkonsistenz

Das Biopolymer nimmt in Abhängigkeit der Fällmittelmenge verschiedene Erscheinungsformen an. Durch Fällmittel 2 bildete sich unterhalb einer bestimmten Konzentration ein geleeartiges gelbes Präzipitat (Abbildung 17). Mit weiteren Waschschritten verdichtete sich das Gelee zu einem festeren, fasrigen Produkt. Das in Abbildung 18 abgebildete Polymer erscheint heller und weißer als nach der ersten Fällung. Zudem lässt es sich zwischen Küchenrolle ausdrücken wobei ein noch kleineres kugelförmiges Klümpchen entsteht (Abbildung 19). Wird diese rot-braune Kugel mechanisch zerfasert erscheinen die dünnen zelluloseartigen Fäden wieder weiß. Dieser Effekt ist in Abbildung 20 dargestellt.

Werte: BASF-intern

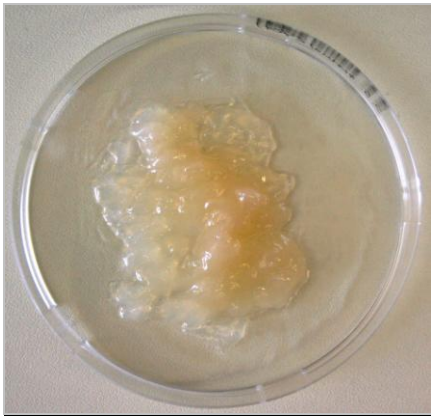


Abbildung 17: Präzipitat durch 0,75 Teile Fällmittel 2

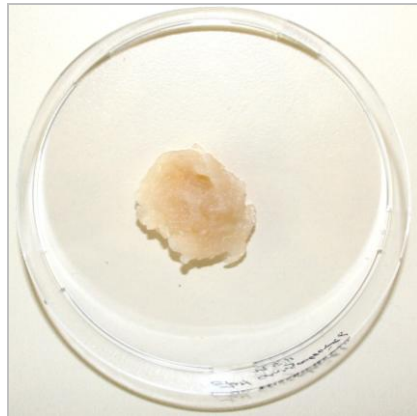


Abbildung 18: Präzipitat nach zweitem Waschschr.



Abbildung 19: ausgepresstes Präzipitat



Abbildung 20: zerfasertes Präzipitat

4.2.2 Diskussion Fällung mit Fällmittel 2

Die Fällung ermöglicht unter Einsatz eines großen Volumens von Fällmittel 2 eine gute Polymerabtrennung. Im Vergleich zur Fällung mit dem Fällmittel 1 handelt es sich dabei jedoch um eine 10 Mal geringere Aufkonzentrierung. Um das Produkt in eine noch kompaktere Form zu überführen wurde die gleiche Menge Fällmittel 2 nochmals hinzugefügt. Die tatsächlich benötigte Menge zur Erzeugung eines kompakten Präzipitates sollte noch in einer Versuchsreihe ermittelt werden. Das überschüssige Fällmittel ließe sich nach der Präzipitation auspressen um die Gesamtmasse weiter zu reduzieren. Nach der Zerkleinerung durch entsprechende mechanische Beanspruchung z.B. im Refiner, wie er in der Holz-/Celluloseindustrie Anwendung findet, kann bei Bedarf ein kurzer Trocknungsschritt nachgeschaltet werden um restliches Fällmittel aus den Fasern zu treiben. Die physikalischen Eigenschaften des Fällmittels begünstigen die Verdampfung erfordern jedoch gleichzeitig zusätzliche Schutzmaßnahmen.

4.3 Trocknung und Rücklösen

In diesem Abschnitt wird der Begriff Wiederfindungs- bzw. Rücklöserate eingeführt. Dabei handelt es sich um den prozentualen Anteil der Viskosität, der nach dem Rücklöseprozess rheometrisch bestimmt wurde, im Vergleich zur Viskosität des Permeates.

$$\text{Wiederfindungsrate [\%]} = \frac{\eta_{\text{rück}}}{\eta_{\text{Permeat}}} * 100 \% \quad \text{Gl.4.1}$$

Weiterhin werden die Begriffe für den prozentualen Vergleich der Polymerkonzentration vor Fällung und nach Rücklösung verwendet.

$$\text{Wiederfindungsrate [\%]} = \frac{C_{\text{Biopolrück}}}{C_{\text{BiopolPer}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 4.2}$$

4.3.1 Trocknungstemperatur:

Tabelle 8: Rücklöseeigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur

Name		Zustand Überstand	
1 – Fällmittel 1/ Temp. 1		gelöst/viskos	
2 - Fällmittel 1/ Temp. 2		nicht gelöst/ wässrig	
ORIGINAL unbehandelt		gelöst/viskos	
Viskosität @ X/s [mPa*s]	Viskosität (normiert)	Polymergehalt Überstand [g/l]	Polymergehalt (normiert)
■	0,92	■	0,83
■	0	■	0,02
■	1	■	1

Die Wiederfindungsraten der beiden Trocknungstemperaturen unterscheiden sich deutlich von einander. Durch Rücklösen nach Trocknung konnte bei Temperatur 1 signifikant mehr Viskosität erzeugt werden, als nach Trocknung bei Temperatur 2. Das bei Temperatur 1 getrocknete Polymer kann als gut rückgelöst eingestuft werden, da von der viskosen Lösung durch Zentrifugation kein ungelöstes Polymer abtrennbar war. Bei Temperatur 2 hingegen ließ sich kein bzw. sehr wenig Biopolymer rücklösen. Fast das gesamte Trockenprodukt lag blättchenförmig im Lösungsmittel vor.

4.3.1.1 Diskussion Trocknungstemperatur

BASF - intern

4.3.2 Trocknungszeit

Werte: BASF - intern

4.3.2.1 Diskussion Trocknungszeit

BASF-intern

4.3.3 Restfeuchtebestimmung und Rücklöseverhalten

Abbildung 21 verdeutlicht den Trocknungsverlauf eines Präzipitates. Es wird deutlich, dass durch Trocknungsmethode 1 eine große Verringerung der Präzipitatomasse erzeugt wird. Im Gegensatz dazu erfolgte an den Messpunkten 2 bis 4 nur noch eine geringe Veränderung. Bezogen auf 100 g Ausgangsmasse lässt sich aus den Präzipitatomassen die Restfeuchte bestimmen. Dazu wurde angenommen, dass die Restfeuchte bis zum Messpunkt 4 auf 0 % abgesunken war. Die Differenz aus einem Messwert und dem Messpunkt 4 ergibt somit den Wasseranteil des Trockengutes (Gl. 4.4-4.6).

$$Z_{pw MP 3} = \frac{m_{MP 3} - m_{MP 4}}{m_{MP 3}} * 100 \% \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$Z_{pw MP 2} = \frac{m_{MP 2} - m_{MP 4}}{m_{MP 2}} * 100 \% \quad \text{Gl. 4.5}$$

$$Z_{pa} = \frac{m_{MP 1} - m_{MP 4}}{m_{MP 1}} * 100 \% \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die Annahme, dass am Messpunkt 4 eine Restfeuchte von 0 % vorliegt konnte durch die Karl-Fischer-Titration nicht bestätigt werden. Da es sich um eine signifikante Abweichung handelte, wurde der ermittelte Wasseranteil am Messpunkt 4 zu jedem weiteren Messwert addiert und die resultierende Restfeuchte bestimmt (**Werte: BASF-intern**).

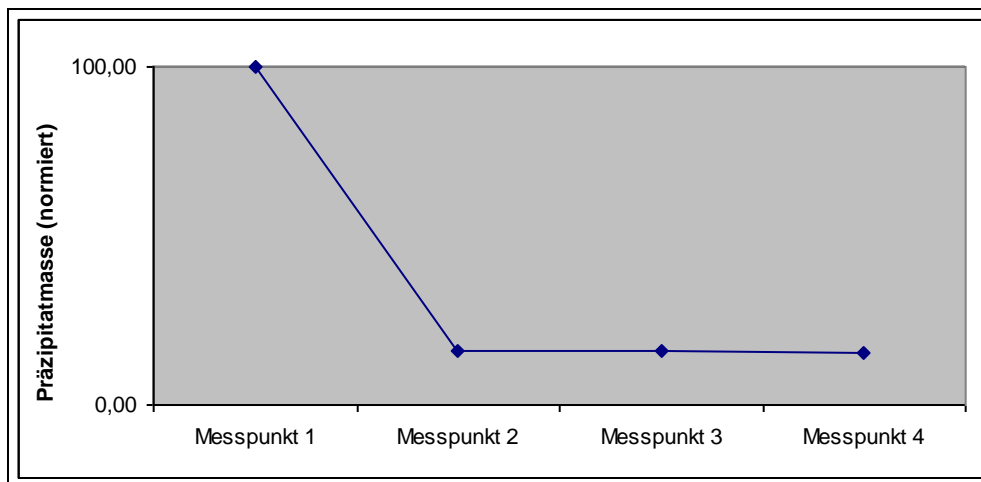


Abbildung 21: Massenverlauf eines Präzipitates durch Trocknung

4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 22 veranschaulicht die Wiederfindungsraten bei verschiedenen Messpunkten und mittels unterschiedlicher Rücklösemethoden. Die Wiederfindungsrate sinkt von Messpunkt 1 bis Messpunkt 4. Die verschiedenen Eigenschaften, die die Proben an den Messpunkten 1 bis 4 auszeichnet führen zu veränderlichem Rücklöseverhalten. Weiter führen veränderte Rücklösemethoden zu erhöhter Viskosität.

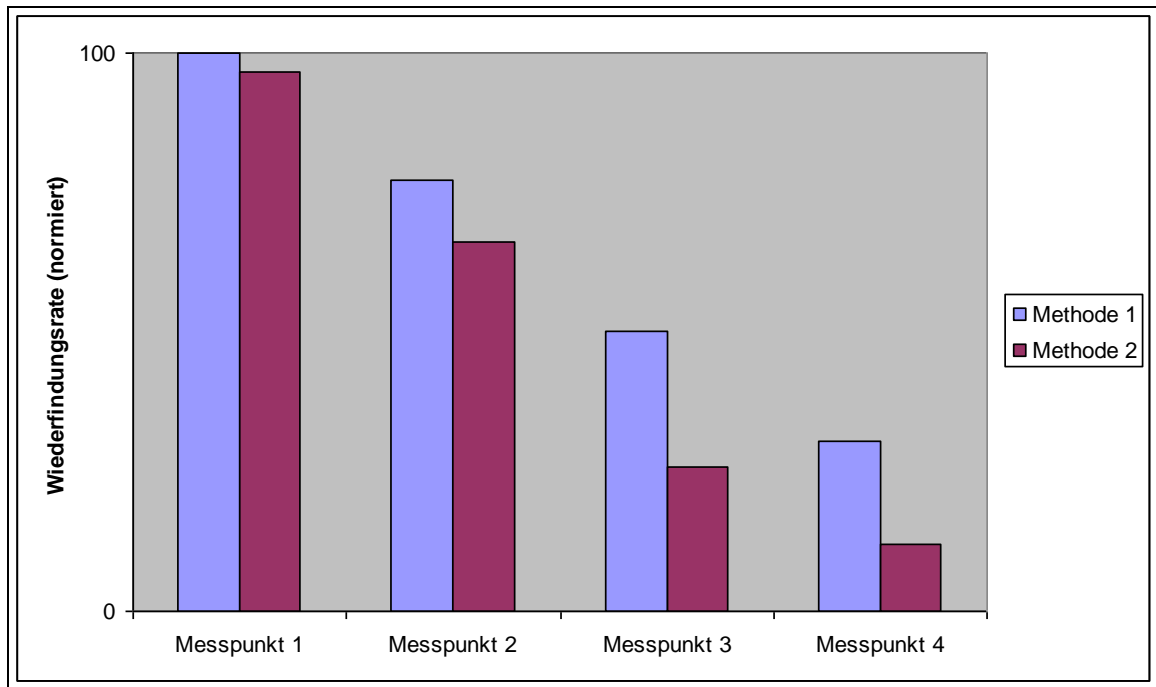


Abbildung 22: Wiederfindungsrate an spezifischen Messpunkten

4.3.3.1 Rücklösevergleich des inhomogenen Trockengutes

Der Trocknungsversuch hat gezeigt, dass die Trocknung inhomogen erfolgt. In der Mitte des Trockengutes verblieben dunkle Stellen, während die hellen Ränder bereits getrocknet waren. Das Rücklösen von Material aus spezifischen Bereichen des Trockengutes ergab, dass sowohl mit Methode 1 als auch Methode 2 geringfügig niedrigere Wiederfindungsraten ermittelt wurden. Insgesamt fielen die Rücklöseraten jedoch niedriger aus als erwartet (Abbildung 23).

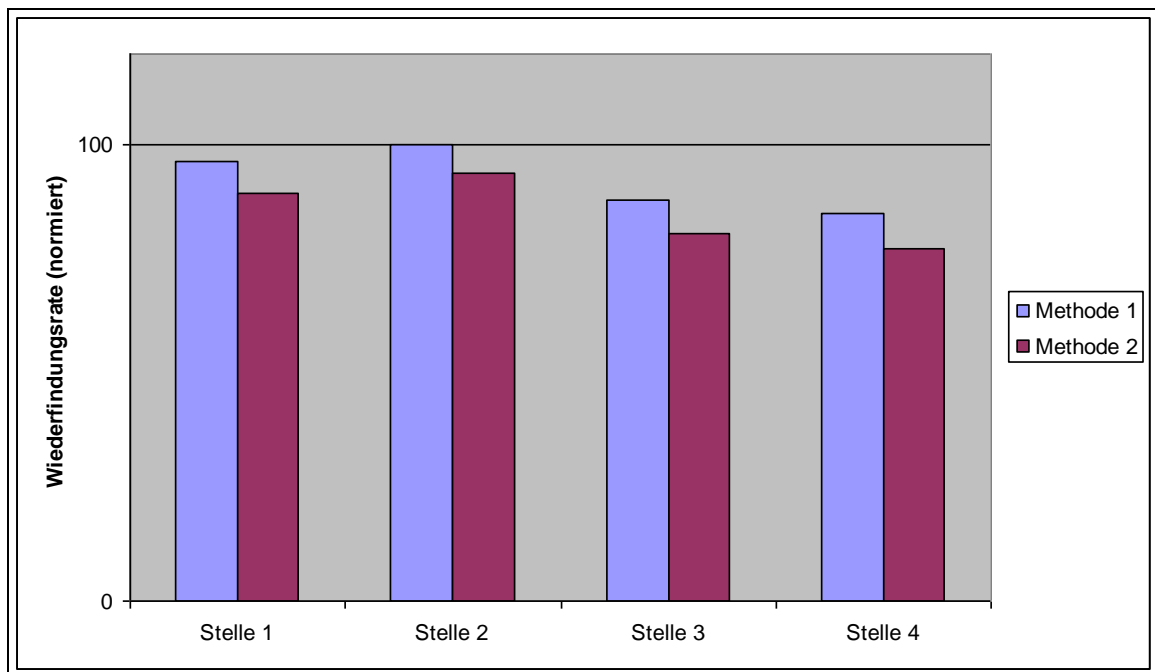


Abbildung 23: Vergleich der Rücklöseeigenschaften der Ränder und Flecken

4.3.3.2 Diskussion Rücklöseverhalten an verschiedenen Messpunkten

Zur Verbesserung der Aussagekräftigkeit der Restfeuchte wurden Massenbilanz und Titration rechnerisch kombiniert. Die Korrektur wirkt sich nicht signifikant auf den Wert der Gesamtfeuchte des Präzipitates aus, wodurch der Wert aus 4.3.2 bestätigt wird.

Die Wiederfindungsraten der Messpunkte 2 und 3 fallen unerwartet niedrig aus. Die geringe Erhöhung der Viskosität durch die Behandlungsmethode 1 spricht dafür, dass das Biopolymer an sich recht gut gelöst ist. Es wird vermutet, dass Trocknung und Rücklösen des Biopolymeres zu einer Verminderung der Viskositätserzeugung führt, jedoch könnte ebenso die Massenbilanz ausschlaggebend sein. Das Biopolymer

4 Ergebnisse und Diskussion

trocknet ungleichmäßig von außen nach innen. Dies liegt an einer ungleichmäßigen Schichtdicke sowie daran, dass die gewählte Trocknungsmethode eine Wölbung des Trockengutes zur Folge hat, wodurch die gleichmäßige Konvektion behindert wird.



Abbildung 24: Biopolymer nach Trocknungsmethode 1 (X h/X °C)

In Abbildung 24 weisen dunkle und helle Zonen auf Inhomogenität des Trockenproduktes hin. Bei Auftrennung des Trockengutes für den weiteren Trocknungsschritt, ist die Restfeuchte demnach inhomogen im Produkt verteilt. Durch mehrmaliges Teilen und Wiegen der Produkte zwischen den einzelnen Trocknungsschritten und der darauf basierenden Hochrechnung zur Gesamtmasse kommen Fehlerquellen hinzu und ergeben verfälschte Werte. Somit ist anzunehmen, dass zum Erreichen der Originalpolymerkonzentration eine zu geringe Trockenmasse rechnerisch ermittelt wurde. In welchem Maße sich die Inhomogenität auf die Wiederfindungsrate auswirkt zeigt Versuch 4.3.3.1. Zum Rücklösen der Probe wurden verschiedene Stellen getrennt eingesetzt. Unter Berücksichtigung der stellenspezifischen Eigenschaften wurde verschiedene Viskositäten erwartet. Dazu zeigt Abbildung 23 das Ergebnis der rückgelösten Stellen im Vergleich. Wie erwartet erzeugen die Stellen 3 und 4 bei gleicher Einwaage weniger Viskosität. Die Auswirkungen einer verfälschten Einwaage sind zudem bei geringen Zielvolumen besonders hoch und werden möglicherweise bereits durch die Anlagerung von Luftfeuchte ans Trockenprodukt beeinflusst. Es ist bekannt, dass das Trockenprodukt

4 Ergebnisse und Diskussion

direkt nach der Trocknung eine geringere Masse aufzeigt als einige Zeit später (Abbildung 25).

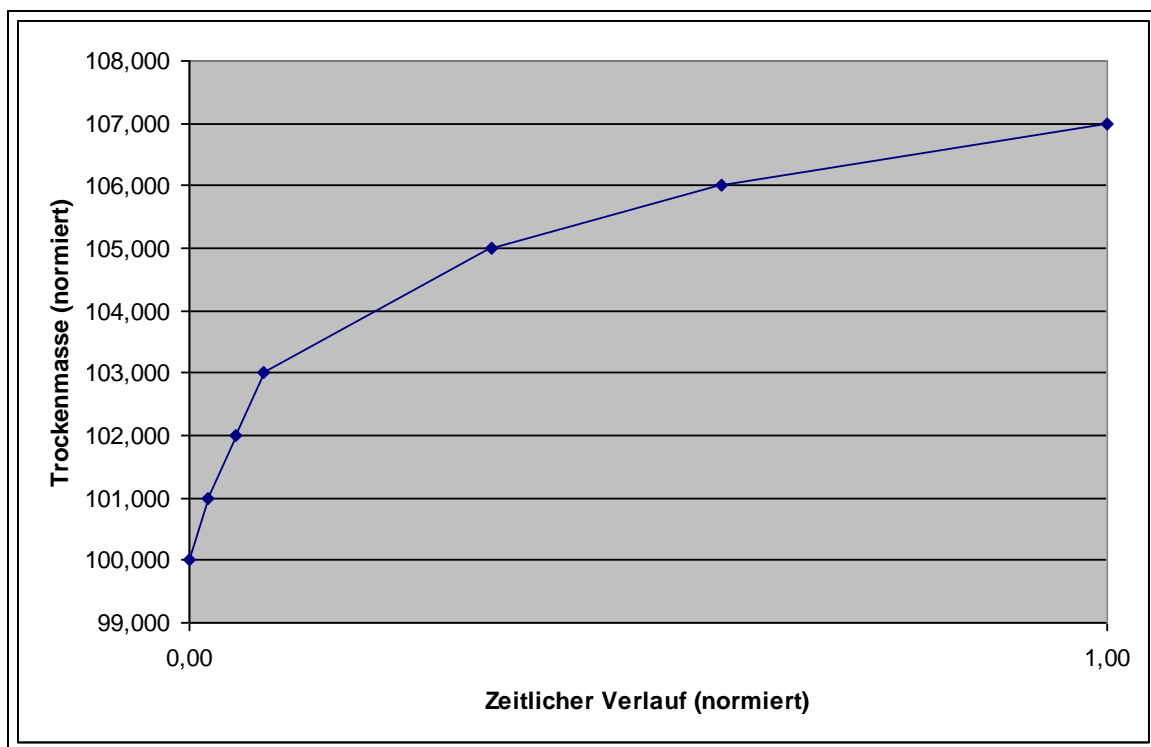


Abbildung 25: Zeitlicher Änderung der Gesamtmasse durch Anlagerung von Luftfeuchtigkeit

Tabelle 9: Zunahme der Gesamtmasse durch Anlagerung von Luftfeuchtigkeit

Zeitlicher Verlauf (normiert)	0	0,02	0,05	0,08	0,33	0,42	0,58	1
relative Masse (normiert)	100	101	102	103	105	105	106	107

Vermutlich bindet das Biopolymer Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche. Wird das gesamte Trockenprodukt auf die Originalmasse rückgelöst, sollte sich keine Abweichung zeigen. Soll jedoch nur ein Teil des Trockengutes rückgelöst werden, wird eine geringere Viskosität erwartet, wenn die Einwaage auf Grundlage der Masse berechnet wird, die direkt nach der Trocknung ermittelt wurde.

Weiterhin hat sich bei der Restfeuchtebestimmung gezeigt, dass die Karl-Fischer-Titration in Zusammenhang mit trockenem Biopolymer nur bedingt geeignet ist. Da das Trockenprodukt eine papierartige, kompakte Struktur aufweist, ist nicht davon auszugehen, dass die gesamte Feuchtigkeit innerhalb der Extraktionszeit aus der Probe

verdrängt wird. Längere Extraktionszeiten verfälschen das Ergebnis gleichermaßen, da stets Luftfeuchtigkeit in das nicht 100 % abgeschlossene System diffundiert und somit ein Nachkonditionieren erfordert. Durch Zerkleinerung des Produktes in ein Pulver sollten kürzere Extraktionszeiten zum Austreiben des Wassers genügen und somit genauere Ergebnisse erzielt werden.

4.3.4 Additive

4.3.4.1 Zusatz 1 und Zusatz 2 nach Fällung mit Fällmittel 1, Trocknung und Rücklösen

Abbildung 26 zeigt signifikante Unterschiede der Proben bezüglich ihres Rücklösevermögens. Das unbehandelte Permeat weist nach Trocknung und Rücklösen nur einen niedrigen Anteil der Originalviskosität auf. Die mit Fällmittel 1 gefällten und rückgelösten Proben liegen hingegen deutlich höher. Die Zusätze 1 und 2 führen zu einer weiteren Verbesserung der Rücklösbarkeit, während sie die Viskosität von Wasser selbst nur minimal erhöhen.

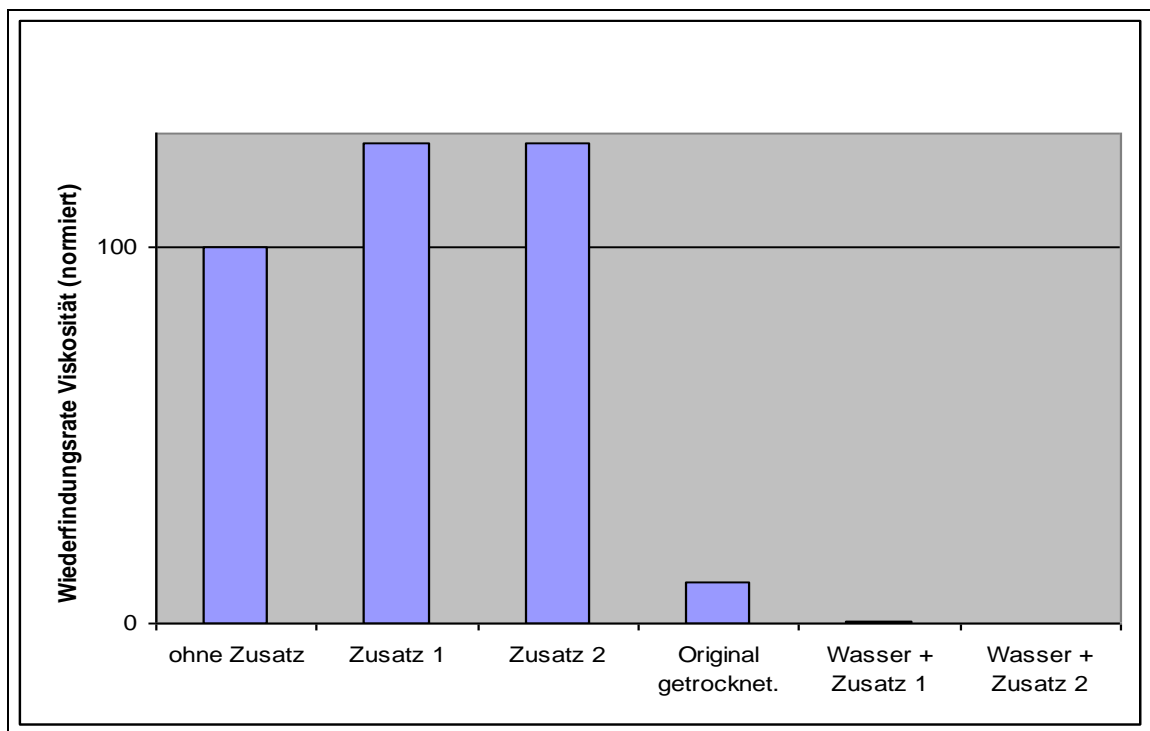


Abbildung 26: Trocknung mit Zusätzen nach Fällung mit Fällmittel 1

4.3.4.2 Zusatz 1 zum Permeat

Durch die Zugabe von XX g Zusatz 1 zu XX g Permeat vor der Trocknung (XX h bei XX °C) konnte das Rücklöseverhalten des Polymeres verbessert werden. Dies verdeutlichte sich schon beim Lösen des Trockengutes aus der Petrischale. Während sich die Probe ohne Zusatz als ein vollständiges Häutchen ablösen ließ, musste die Probe mit Zusatz 1 schichtweise abgetragen werden. Dies hatte zur Folge, dass das Trockengut mit Zusatz 1 bereits im Becherglas optisch besser gelöst vorlag (Abbildung 27). Durch Viskositätsbestimmung der rückgelösten Proben konnten mit Zusatz 1 deutlich höhere Wiederfindungsraten erreicht werden als ohne Zusatz (Abbildung 28).

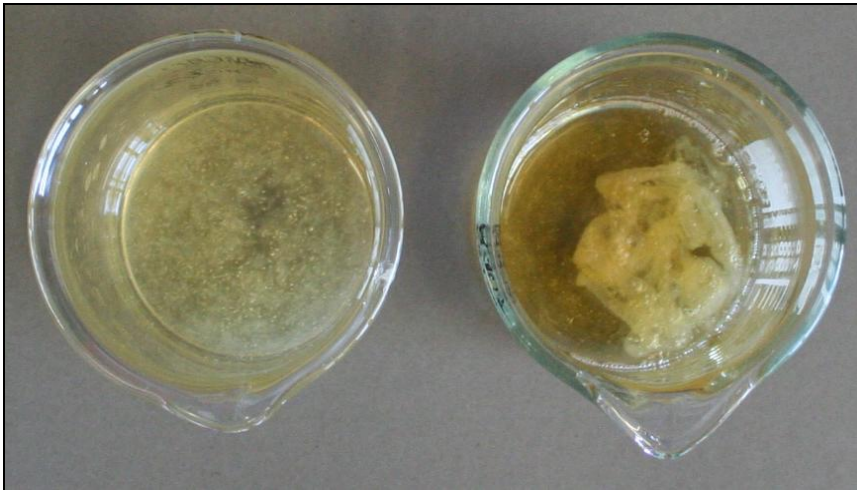


Abbildung 27: Rücklöseverhalten links mit Dextrose/ rechts ohne Zusatz

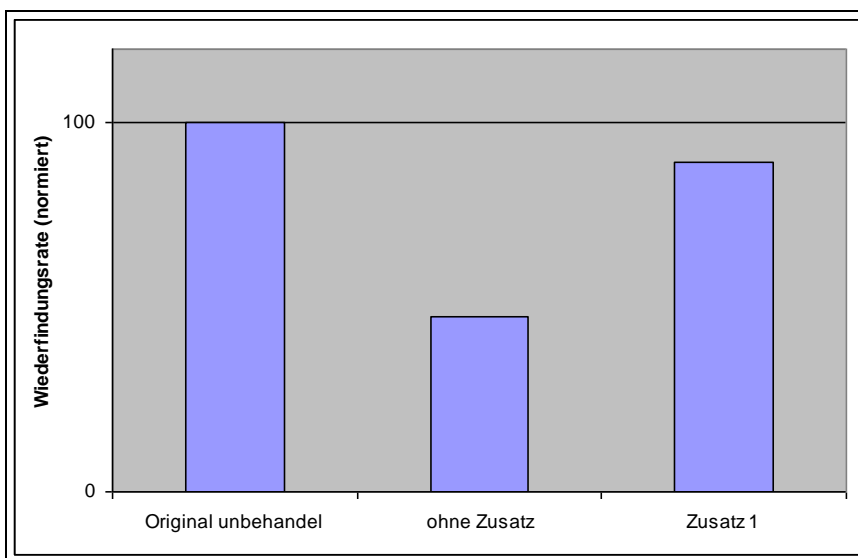


Abbildung 28: Verbesserung der Rücklöseeigenschaften durch Zusatz 1

4.3.4.3 Vergleich Zusatz 1 und Zusatz 3 als Additiv zum Permeat

Nach der Trocknung unterscheiden sich die Trockengüter in ihrem Erscheinungsbild (Abbildung 29). Sowohl durch Zusatz 1 als auch durch Zusatz 3 entsteht ein kompakteres Trockenprodukt, wobei durch Zusatz 3 eine Verkrustung auftritt. Ohne Zusatz entsteht eine vergleichsweise dunkler gefärbte dünne, netzartige Schicht. Wie bereits in 4.3.4.2 beschrieben wurde, erfolgt das Rücklösen bei Zusatz 1 schichtweise, während die beiden anderen Proben als kompaktes Häutchen von der Petrischale abgetrennt werden.



Abbildung 29: getrocknetes Permeat mit Zusätzen Zusatz 3 (l.), Zusatz1 (m.), ohne Zusatz (r.)

Abbildung 30 zeigt eine Verbesserung der Rücklösbarkeit mit zunehmender Konzentration von Zusatz 1. Zusatz 3 wirkt sich dagegen nicht positiv aus. Selbst mit höheren Konzentrationen wird weniger Viskosität erreicht als bei Trocknung ohne Zusatz.

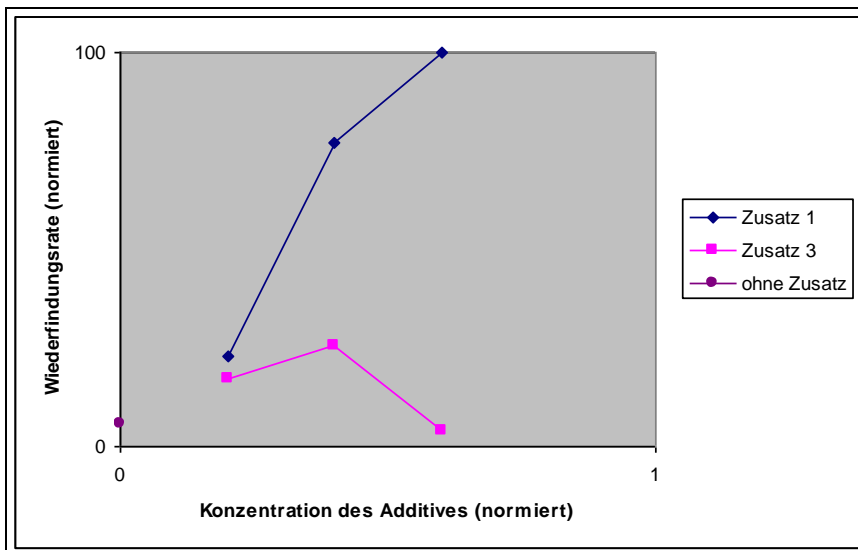


Abbildung 30: Viskosität durch Zugabe von Zusatz 1 bzw. Zusatz 3 vor Trocknung im Zeitintervall 2 bei XX °C

4.3.4.4 Diskussion Additive

Für die Versuche wurden bewusst [REDACTED] gewählt um möglichst nur signifikante Einflüsse aufzuzeigen.

Das nicht gereinigte Permeat verzeichnet einen deutlich höheren Viskositätsverlust als die gefällten Proben. Es wird vermutet, dass durch die Fällung mindestens ein Stoff mit dem Überstand entfernt wird, der ohne Fällung das Rücklösen stark behindert. Entgegen den Erwartungen, dass es durch Zusatz 1 und die bei Hitze eingeleitete [REDACTED]-Reaktion zum Verkleben der Polymerketten kommt, oder dass sich Zusatz 2 negativ auswirkt, wurden durch diese Zusätze jeweils Viskositäten $> 100\%$ erzeugt. Da die Zusätze selbst nur minimal zur Gesamtviskosität beitragen lässt sich die Überschreitung der Originalviskosität nicht vollständig beschreiben. Daher bleibt weiterhin zu klären welche Stoffe der Permeatlösung das Rücklösen behindern. Ein Ansatzpunkt könnten Organismenbestandteile sein, die bei der Filtration abgetrennt wurden.

In 4.3.4.3 konnte der positive Effekt des Zusatzes 1 auf das Rücklöseverhalten von getrocknetem Permeat bestätigt werden. Zusatz 1 ermöglicht erneut bessere Rücklöseraten. Zusatz 3 hingegen führt auch bei höheren Konzentrationen nicht zu verbesserten Löseeigenschaften. Der Zusatz mit der kleineren molaren Masse könnte sich vermutlich besser zwischen den Polymerketten verteilen, jedoch verhindert es anscheinend nicht das Verkleben. Im Gegensatz dazu ließ sich die getrocknete Permeatprobe mit Zusatz 1 erneut Schichtweise abtragen, was darauf hindeutet, dass Zusatz 1 als Abstandhalter fungiert. Dies würde den Wassermolekülen beim Rücklösen mehr Angriffsfläche zur Hydratisierung geben. Diese Erkenntnis könnte als Ansatz für eine Trocknung ohne Fällung dienen, wenn bekannt ist, welcher Stoff die sonst schlechte Rücklösbarkeit verursacht.

4.3.5 Trocknungsmethode 3

Das Trockengut zeigte nach Trockenzeit 1 optisch keine unhomogene Feuchteverteilung mehr auf. Das Trockengut haftete an der Aluminiumfolie ohne sich dabei zu wölben. Nach der Trocknung konnte es zudem leicht von dieser getrennt werden, wobei sich

selbst feinste Polymerfasern lösen. Das Polymer ließ sich gut rüchlösen und erzeugte die entsprechende Viskosität (**Werte: BASF intern**).

4.3.5.1 Diskussion

Es zeigt sich erneut, dass durch [REDACTED] bessere Rüchlöseresultate bzgl. der wiedergefundenen Viskosität erreicht werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich das [REDACTED] getrocknete Material deutlich leichter rüchlösen ließ als das [REDACTED] aus 4.3.3, was sich ebenso in den Wiederfindungsraten widerspiegelte. Durch die gewählte Ausstreichmethode kann die Wölbung des Trockenproduktes verhindert werden, da es infolge einer gleichmäßigeren Trocknung zu weniger Spannung im Produkt kommt und stattdessen ein methodenspezifisches Trockenprodukt entsteht (Abbildung 31). Dies wird möglich, indem bei der Fällung mit einer niedrigeren Beschleunigung abzentrifugiert wird. Somit sinkt der Aufkonzentrierungsfaktor von XX auf durchschnittlich XX, was eine Erhöhung des Wasseranteiles zur Folge hat und somit weniger Verunreinigungen aus dem Präzipitat getrieben werden, auf die Rüchlösbarkeit hat sich dies jedoch nicht signifikant ausgewirkt.



Abbildung 31: Homogen ausgestrichenes Präzipitat, Trocknungsmethode 3 direkt nach Fällung

4.3.6 Trocknungsmethode 4

Das Präzipitat war trotz der cremigen Eigenschaften für die Trocknungsmethode 4 zu verklumpt. Der Versuchsablauf musste teilweise unterbrochen werden um verstopfte Leitungen zu bereinigen. Selbst unter Anpassung der Trocknungsparameter konnten keine ausreichend guten Trocknungsbedingungen geschaffen werden. Somit entsprach das Produkt nicht den Erwartungen und lagerte sich fadenförmig an der Behälterwand an (Abbildung 32). Der getrocknete Belag konnte von der Behälterwand geschabt werden (Abbildung 33), jedoch wurde so nicht die gesamte Trockenmasse gewonnen (**Werte: BASF-intern**).



Abbildung 32: Trocknungsmethode 4 - fadenförmiger Belag



Abbildung 33: abgeschabtes Trockenprodukt nach Trockenmethode 4

4.3.7 Massenbilanz

Die Aufstellung einer Massenbilanz soll die Verteilung von Polymerkonzentration, Edukt A und Produkt B im Verlauf der Fällung beschreiben.

Dazu wurden zunächst die Konzentrationen von Biopolymer, Edukt A und Produkt B in den untersuchten Permeaten bestimmt (**Werte: BASF-intern**). Tabelle 10 zeigt die Konzentrationen von Polymer, Edukt A und Produkt B in den Überständen nach Fällung mit Fällmittel 1 und 2. Die prozentualen Angaben beziehen sich jedoch nicht auf die Konzentrationen, sondern wurden aus der Umrechnung der Massenkonzentrationen in die tatsächlich in Lösung befindliche Masse berechnet. Dies ist notwendig, da sich sowohl durch Fällmittel 1, als auch durch Zugabe von Fällmittel 2 das Volumen der Überstände dahingehend verändert, dass die Massekonzentrationen der Permeate nicht mit denen der Überstände vergleichbar sind.

Abbildung 34 veranschaulicht die Massenverteilung von Polymer, Edukt A und Produkt B in den Überständen, die durch Fällung mittels Fällmittel 1 bzw. 2 hervorgehen. Es wird deutlich, dass mittels Fällmittel 1 nicht das gesamte Biopolymer aus dem Permeat gefällt wird. Ein geringer Anteil verbleibt im Überstand. Durch Fällmittel 2 ergaben sich aus den Berechnungen der Analyse negative Werte um 0. Die Edukt A-Konzentrationen entsprechen bei Fällmittel 1 annähernd denen aus der Analytik der Permeate, während durch Fällmittel 2 ein Teil des Eduktes A in den Überstand gelangt.

Tabelle 10: Analytik der Überstände

Fällmittel 1	Überstand [g]	Polymer [g/l] [%]		Edukt A [g/l] [%]		Produkt B [g/l] [%]	
Mittelwert [%]	■	■	10	■	97	■	99
Fällmittel 2	Überstand [g]	Polymer [g/l] [%]		Edukt A [g/l] [%]		Produkt B [g/l] [%]	
Mittelwert [%]	■	■	-4	■	70	■	72

Tabelle 11 enthält für 2 Fällmittel die Analytikergebnisse nach dem Rücklösen der Trockenprodukte. Von Trockenprodukten nach Fällmethode 1 konnten bis zu ■■■ der Biopolymerkonzentration rückgelöst werden. Weder Edukt A noch Produkt B traten in signifikanten Größenordnungen auf. Im Gegensatz dazu steht die Analytik nach

4 Ergebnisse und Diskussion

Fällmethode 2. Die Polymerkonzentration unterliegt Schwankungen von 7 bis 33 % (absolut) unterhalb der Originalkonzentration.

Tabelle 11: Analytik nach Rücklösen

Fällmittel 1	Endmasse [g]	Biopolymer [g/l] [%]	Edukt A [g/l] [%]	Produkt B [g/l] [%]
Mittelwert [%]	■	■ ■	■ 1	■ 0
Fällmittel 2	Endmasse [g]	Biopolymer [g/l] [%]	Edukt A [g/l] [%]	Produkt B [g/l] [%]
Mittelwert [%]	■	■ ■	■ 13	■ 0

4.3.7.1 Diskussion Massenbilanz

Aus den Konzentrationen im Permeat, Überstand und nach Rücklösen lässt sich eine Massenbilanz über die Verteilung der Stoffe Biopolymer, Edukt A, Produkt B und Fällmittel 1 aufstellen. Dazu wurden die drei gefällten, getrockneten und rückgelösten Proben im Durchschnitt betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung von Fällmittel 1 ein Teil des Polymeres im Überstand verbleibt, während Edukt A, sowie Produkt B fast vollständig vom Präzipitat abgetrennt werden (Abbildung 34). Durch Aufsummieren der Anteile aus Überstand und rückgelöster Probe ergibt sich für die Fällung mittels Fällmittel 1 eine geschlossene Massenbilanz.

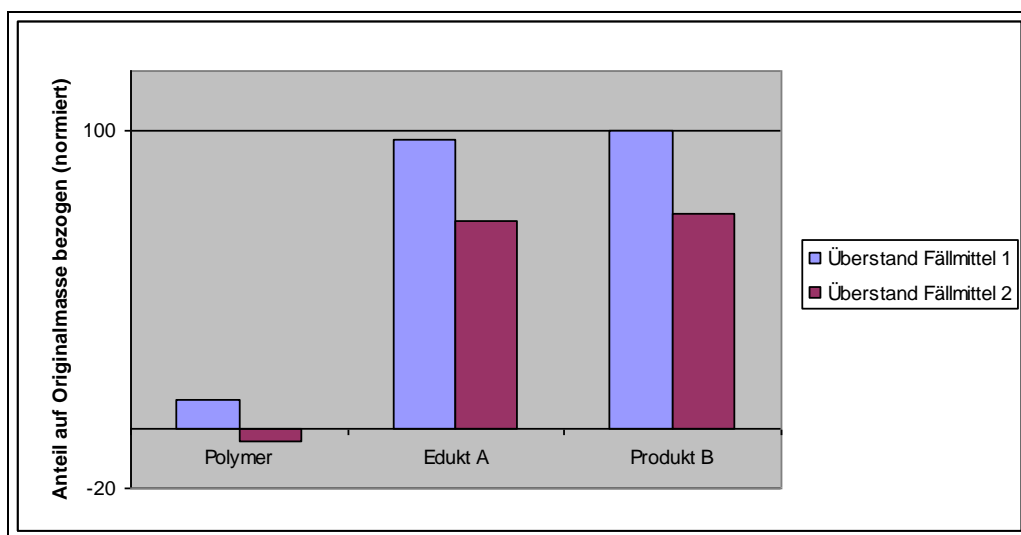


Abbildung 34: Verteilung von Polymer, Edukt A und Produkt B im Überstand

4 Ergebnisse und Diskussion

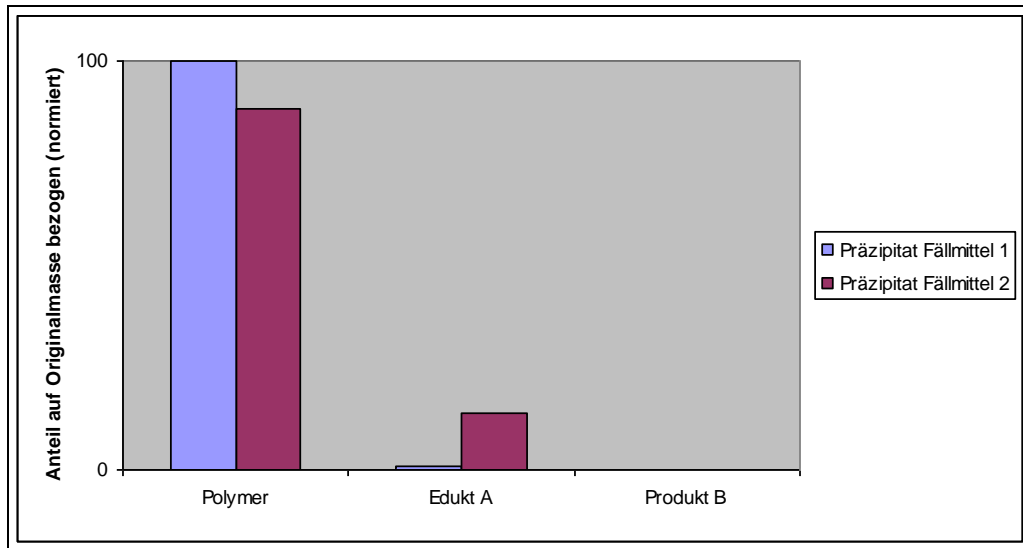


Abbildung 35: Verteilung von Polymer, Edukt A und Produkt B nach Rücklösen

Die Bilanz der zweiten Fällvariante lässt sich dagegen nicht vervollständigen. Als ausschlaggebende Fehlerquelle wird die BASF-interne Analysemethode angesehen, da es insbesondere durch Fällmittel 2 zur Beeinflussung der Analysemethode kommen kann und somit im Überstand kein Polymer nachgewiesen wurde.

Die BASF-interne Analysemethode beruht auf einer Berechnung, die durch fehlerbehaftete Werte eine negative Konbzentration $c_{\text{Biopolymer}}$ ergibt (Abbildung 34). Da jedoch nach der Trocknung nicht das gesamte Polymer wiedergefunden wurde, und dabei die XXXXXXXXXX Wirkung durch die niedrige Konzentration des Fällmittels 2 vernachlässigbar gering war, ist auch bei Fällung mit Fällmittel 2 mit einem Polymerverlust zu rechnen.

Auch die Edukt A-Konzentrationen lassen sich bei Verwendung von Fällmittel 2 nicht zu einer vollständigen Massenbilanz schließen. Die Summe aus Edukt A im Überstand und Edukt A im rückgelösten Zustand ergibt einen Wert niedriger als 100 %. Als Fehlerquelle kommen hierfür die Massebestimmung des Überstandes, die Entnahme des Präzipitates nach der Fällung sowie eine fehlerbehaftete Analytik infrage. Gleiches gilt für die Bilanz von Produkt B, die aufsummiert ebenfalls nur $< 100 \%$ ergibt. Die Analyse leicht flüchtiger Substanzen könnte selbst ein zusätzlicher Auslöser für Verluste sein.

4 Ergebnisse und Diskussion

Aufkonzentrierungsfaktoren

Der Verdünnungsfaktor D ergibt sich beim Rücklösen des feuchten Präzipitates auf die Ausgangsmasse.

$$D = \frac{m_{\text{rück}}}{m_{\text{Pr äz feucht}}} \quad \text{Gl. 4.7}$$

Das Produkt aus der Polymerkonzentration im rückgelösten Zustand (Tabelle 11) und dem Verdünnungsfaktor ergibt die Polymerkonzentration im Präzipitat.

$$c_{\text{BiopolPr äz}} = c_{\text{Biopolrück}} * D \quad \text{Gl. 4.8}$$

Über Gl. 4.9 lässt sich für das Biopolymer der Aufkonzentrierungsfaktor F bestimmen.

$$F_c = \frac{c_{\text{BiopolPr äz}}}{c_{\text{Biopol Per}}} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Weiterhin ergibt sich der Aufkonzentrierungsfaktor aus dem Quotienten von Permeateinwaage und der erzielten Feuchtmasse des Präzipitats.

$$F_m = \frac{m_{\text{Einwaage}}}{m_{\text{Pr äz}}} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Tabelle 12: Verhältnis der Präzipitat- und Trockenmassen sowie Verhältnis der Aufkonzentrierungsfaktoren von Fällmittel 1 und Fällmittel 2

$m_{\text{Pr äz 2}}/m_{\text{Pr äz 1}}$ (normiert)	$m_{\text{TM 2}}/m_{\text{TM 1}}$	F_{c1}/F_{c2}
57	69	83
57	79	83
100	100	100

Tabelle 12 verdeutlicht die Verhältnisse der erzielten Präzipitat-, und Trockenmassen sowie der Aufkonzentrierungsfaktoren von Fällmittel 1 und 2. Sowohl aus den Massen als auch über die Polymerkonzentration ergibt sich für Fällmittel 1 eine X-fach höhere Aufkonzentrierung als durch Fällmittel 2 und macht deutlich, dass zur Aufkonzentrierung das Fällmittel 1 die bessere Variante darstellt.

Unter der Annahme, dass das Fällmittel 1 gleichmäßig im gesamten Lösungsmittel und somit auch in der Oberflächenfeuchte des Präzipitates verteilt ist, ergibt sich für den Anteil von Fällmittel 1 an der Trockenmasse $m_{\text{F2 in TM}}$ folgender Rechengang:

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Masse des Biopolymeres in der Einwaage ergibt sich aus Gl. 4.11

$$m_{\text{Biopol}} = \frac{c_{\text{Biopol}}}{1000} * V_{\text{Einwaage}} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Über Gl. 4.12 lässt sich die Wassermasse im Permeat bestimmen.

$$m_{\text{Wasser}} = m_{\text{Einwaage}} - m_{\text{Biopol}} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Durch Zugabe der X %igen Stammlösung Fällmittel 1 ändert sich die Wassermasse und es resultiert die Fällmittelkonzentration $c_{\text{Fällmittel 1}}$ nach Gl. 4.13

$$c_{\text{Fällmittel}} = \frac{m_{\text{Fällmittel}}}{2V_{\text{W}} + V_{\text{Fällmittel}}} \quad \text{Gl. 4.13}$$

Das Produkt aus Fällmittelkonzentration und dem durch Trocknung verdampften Wasser Δm_{W} ergibt die Masse des Fällmittels 1 im Trockenprodukt.

$$m_{\text{F2 in TM}} = \frac{c_{\text{Fällmittel}}}{1000} * \Delta V_{\text{W}} \quad \text{Gl. 4.14}$$

Daraus resultiert der prozentuale Anteil des Fällmittels an der Trockenmasse Gl. 4.15:

$$X_{\text{F2 in TM}} = \frac{m_{\text{F2 in TM}}}{m_{\text{TM}}} * 100 \quad \text{Gl. 4.15}$$

Die Berechnung des Fällmittelanteils am Trockenprodukt kann ebenfalls über die Polymerkonzentration erfolgen:

Aus der Masse des Präzipitates und der Biopolymerkonzentration in diesem ergibt sich die Masse an Biopolymer im Präzipitat nach Gl. 4.16:

$$m_{\text{Biopol}} = \frac{c_{\text{Biopol Pr äz}}}{1000} * V_{\text{Pr äz}} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Diese liegt gleichermaßen im Trockenprodukt vor, mit dem prozentualen Anteil:

$$X_{\text{Biopol TM}} = \frac{m_{\text{Biopol}}}{m_{\text{TM}}} * 100 \% \quad \text{Gl. 4.17}$$

Aus 100 % Trockenmasse ergibt sich abzüglich der Restfeuchte, und dem Biopolymer ein entsprechender Anteil, der auf das Fällmittel und andere Verunreinigungen fällt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Da das Edukt A mit nur wenigen Prozent zu Gewicht fällt, wird mit der vorhergehenden Fällmittel-Bilanz davon ausgegangen, dass es sich um das Fällmittel 1 handelt, das mit signifikantem Anteil im Trockengut vorliegen könnte.

Die Berechnungen führen für das Fällmittel 1 zu folgender Masseverteilung im Präzipitat, Überstand und Trockenprodukt: **Werte: BASF-intern**

4.3.8. Abschätzungen zur Produktion

Die Auswahl der Trocknungsmethode ist nicht zuletzt von der Präzipitatkonsistenz abhängig. Da gezeigt wurde, dass das mittels Fällmittel 1 gefällte Präzipitat in Abhängigkeit von der verwendeten Fällmittelkonzentration sowie mit den Zentrifugationsparametern Zeit und Zentrifugalbeschleunigung verschiedene Konsistenzen annehmen kann, kommen die Trocknungsmethode 3 und 4 in Frage. Bei der folgenden Rechnung handelt es sich um eine Abschätzung, die beliebig mit wechselnder Jahresproduktion, Betriebsstunden und wechselnden Restfeuchten angepasst werden kann. Die jährlichen Betriebsstunden wurden durch Wartungsarbeiten und Ausfälle auf 7 200 h/a abgeschätzt. Die folgende Berechnung bezieht sich auf eine Trocknung von der Restfeuchte $z_{pa} = 90 \%$ auf $z_{pw} = 20 \%$, wobei beispielhaft die methode der Sprühtrocknung betrachtet wird.

$$z_{pa} = \frac{m_W}{m_W + m_{TS}} = 85 \% \quad X_{pa} = \frac{m_W}{m_{TS}} = \frac{85 \%}{15 \%} = \underline{\underline{5,67 \frac{kg_W}{kg_{TS}}}} \quad \text{Gl. 4.18}$$

$$z_{pw} = \frac{m_W}{m_W + m_{TS}} = 0 \% \quad X_{pw} = \frac{m_W}{m_{TS}} = \frac{0 \%}{90 \%} = \underline{\underline{0 \frac{kg_W}{kg_{TS}}}} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Um das Produkt von 85 % auf 0 % Restfeuchte zu trocknen müssen pro 1 kg Trockensubstanz 5,67 kg Wasser verdampft werden (Gl. 4.20).

$$\Delta X_P = X_{pa} - X_{pw} = (5,67 - 0) \frac{kg_W}{kg_{TS}} = \underline{\underline{5,67 \frac{kg_W}{kg_{TS}}}} \quad \text{Gl. 4.20}$$

Mit der angestrebten Jahresproduktion von 1 t und Betriebsstunden von 7200 h/a ergibt sich ein Produktdurchsatz von 0,14 kg/h.

4 Ergebnisse und Diskussion

$$\dot{m} = \frac{1\,000 \frac{\text{kg}}{\text{a}}}{7\,200 \frac{\text{h}}{\text{a}}} = 0,14 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Der Wasser-Massenstrom auf die jährliche Produktion bezogen ergibt sich demnach aus:

$$\Delta \dot{m}_W = \dot{m}_{TS} * \Delta X_P = 0,14 \frac{\text{kg}_{TS}}{\text{h}} * 5,67 \frac{\text{kg}_W}{\text{kg}_{TS}} = 0,79 \frac{\text{kg}_W}{\text{h}} \quad \text{Gl. 4.22}$$

Mittels Gleichung 4.23 kann die zur Verdampfung benötigte Energie annähernd berechnet werden. Dabei wird für Δh_v^* ein Wert von 2900 kJ/kg angenommen. Dieser Wert entspricht der realen Verdampfungsenthalpie in einem Betriebstrockner. Der Wert beinhaltet Wasser und Produktaufheizung sowie Wärmeverluste der Anlage und Wasserverdampfung. Dadurch weicht er von der theoretischen Verdampfungsenthalpie (2257 kJ/kg bei 100 °C, 1 bar) ab.

$$\Delta H_V = \Delta \dot{m}_W * \Delta h_v^* = 0,79 \frac{\text{kg}_W}{\text{h}} * 2900 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_W} = 2290 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Die Verdampfung im Sprühtrockner erfolgt durch Konvektion. Die notwendige Energie zur Verdampfung wird durch die Wärme des Trocknungsgases zugeführt (Gl. 4.24):

$$\Delta H_V = \Delta \dot{m}_G * c_{P_G} * (T_\alpha - T_w) \quad \text{Gl. 4.24}$$

Nach $\Delta \dot{m}_G$ umgestellt lässt sich die Masse an Trocknungsgas berechnen, um die erforderliche Energie aufzubringen. Unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur lässt sich im Anschluss das Gasvolumen abschätzen.

$$\Delta \dot{m}_G = \frac{\Delta H_V}{c_{P_G} * (T_\alpha - T_w)} = \frac{2030 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}}{1,008 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} * \text{K}} * (145 - 80) \text{K}} = 35 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad \text{Gl. 4.25}$$

$$\dot{V}_G \sim 37 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Um den Volumenstrom \dot{V}_G bei der Gasströmgeschwindigkeit $\omega_{G_T} \sim 0,5 \frac{m}{s}$ durch den Sprühturm zu realisieren, wird die dazu benötigte Fläche wie folgt berechnet:

$$A_T = \frac{\dot{V}_G}{\omega_{G_T} * 3600} = \frac{37 \frac{m^3}{h}}{0,5 \frac{m}{s} * 3600} = \underline{\underline{0,021 \text{ m}^2}} \quad \text{Gl. 4.26}$$

Über die Kreisfläche lässt sich letztlich der benötigte Durchmesser des Turmes bestimmen:

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 * 0,018}{\pi}} = 0,164 \text{ m} = \underline{\underline{16,4 \text{ cm}}} \quad \text{Gl. 4.27}$$

Eine weitere Methode kann die Kontakttrocknung sein: Für die Rechnung gilt folgende Annahme: aus 10 g Präzipitat werden innerhalb von 15 Minuten 1,5 g Trockenmasse gewonnen. Zur Erzeugung eines folieartigen Trockenproduktes ist eine Fläche von 100 cm² notwendig.

Nach Gl. 4.28 ergibt sich eine Produktion von:

$$A_{15\text{min}} = 100 \text{ cm}^2$$

$$\dot{m}_{TS} = \frac{6 \text{ g}}{100 \text{ cm}^2 \text{ h}} = 0,06 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ h}} = \underline{\underline{600 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{ h}}}} \quad \text{Gl. 4.28}$$

Die jährliche Produktion beträgt nach Gl. 4.21 bei 7200 Arbeitsstunden pro Jahr weiterhin 0,14 kg/h. Somit ergibt sich unter den gegebenen Bedingungen eine Trocknerfläche von:

$$A = \frac{0,14 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{0,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}} = \underline{\underline{0,23 \text{ m}^2}} \quad \text{Gl. 4.29}$$

Unter den gewählten Bedingungen ließe sich die Trocknung von 1t pro Jahr mit einer Trocknerfläche von 0,23m² realisieren. Bei größerem Produktdurchsatz könnten die

4 Ergebnisse und Diskussion

Maximierung der Schichtdicke oder die Minimierung der Trockenzeit Ansätze für Optimierungen sein.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes in der Gruppe „Industrielle Biotechnologie“ der BASF SE in Ludwigshafen angefertigt. Es wurde die Fällung, Trocknung und die Wiederauflösung eines fermentativ erzeugten Biopolymers unter Verwendung verschiedener Fällmittel und Trocknungsmethoden untersucht und danach die Güte des rückgelösten Stoffes anhand analytischer sowie rheologischer Parameter bewertet.

Nach der Fermentation wird die Kultursuspension durch eine Fest-Flüssig-Trennung aufkonzentriert. Eine weitere Erhöhung des Polymergehaltes erweist sich als schwierig, da die Viskosität bei höherem Polymeranteil stark zunimmt. Der erhebliche Wasseranteil im Permeat und die damit verbundenen Transportvolumen gaben Anlass dazu, in dieser Arbeit die Fällung sowie verschiedene Trocknungsmethoden als Möglichkeit zur Aufkonzentrierung zu untersuchen. Dabei führten 2 untersuchte Fällmittel zu einer Aufkonzentrierung.

Es wurde gezeigt, dass die Fällmittel sich bzgl. ihrer Effektivität um den Faktor ■ unterscheiden. Dazu wurden sowohl die Massen als auch die analytisch ermittelten Biopolymerkonzentrationen bestimmt.

Es konnte die Abhängigkeit der Präzipitatkonsistenz vom gewählten Fällmittel sowie der Fällmittelkonzentration gezeigt werden. Durch Fällmittel 1 lassen sich beige-weiße, cremige Präzipitate erzeugen, die mit zunehmender Fällmittel-Konzentration an Festigkeit gewinnen. Im Vergleich dazu stehen gelbliche, geleeartige Präzipitate bei Fällung mit Fällmittel 2, die sich durch weitere Waschschrte mit dem Fällmittel verfestigen und schließlich auspressen lassen. Bei Zugabe diverser Salze ließ sich keine signifikante Reduzierung der zur Fällung benötigten Fällmittelmenge erkennen. Dem gegenüber steht jedoch ein deutlich größeres Volumen von Fällmittel 2, um ein weiterverarbeitbares Präzipitat zu erhalten.

Durch das Fällmittel 1 verliert das Permeat einen Großteil seiner Viskosität. Der Verdacht, dass bis zum Erreichen der minimalen Fällkonzentration eine Viskositätsminderung eintritt, ohne dass das Polymer dabei vollständig ausfällt, konnte nicht bestätigt werden. Durch längeres Zentrifugieren der Permeat-Fällmittel-Gemische bilden sich ebenfalls Präzipitate, was die Vermutung zulässt, dass bei geringen Fällmittel-Konzentrationen partielle Fällungen auf Mikroebene stattfinden und somit die Viskosität des Permeats aufgrund des teilweise gefällten Polymers sinkt.

5. Zusammenfassung

Eine Massenbilanz hat verdeutlicht, dass selbst das Präzipitat durch Verwendung von Fällmittel 1 noch einen erheblichen Wasseranteil besitzt. Dieser Wert gilt jedoch spezifisch für eine Fällmittelkonzentration und anschließender Zentrifugation mit definierten Parametern. Durch Zentrifugation nach dem Standardprotokoll verbleiben durch Fällmittel 1 im Präzipitat etwa XX % weniger Feuchtigkeit als bei Fällung mit Fällmittel 2. Durch Trocknung der Präzipitate wird eine weitere Aufkonzentrierung des Biopolymers ermöglicht und einer Kontamination vorgebeugt.

Zur Trocknung wurden 3 Trocknungsmethoden bzgl. ihrer Einflüsse auf das Trockenprodukt untersucht. Insbesondere das Rücklöseverhalten des Trockengutes wurde dabei betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass die Rücklösbarkeit sowohl mit [REDACTED], als auch mit [REDACTED] abnimmt. Nach [REDACTED] Trocknung konnte durch das Rücklösen des getrockneten Polymeres keine Viskosität erzeugt werden. Im Gegensatz dazu stehen Rücklöseraten von bis zu 100 % bei Trocknungszeiten in einem definiertem Zeitintervall. Die Literaturangabe, dass das Biopolymer nicht getrocknet werden darf, weil sich stets nur etwa die Hälfte des Polymers rücklösen ließe [28] konnte demnach widerlegt werden. Dabei spielt es keine Rolle, mit welchem Fällmittel die Fällung erfolgte. Nach XX h bei XX °C setzt jedoch bereits eine Verminderung der Rücklöserate ein. Da das unbehandelte Permeat nach [REDACTED] Trocknung teilweise sehr gute und teilweise schlechte Rücklöseeigenschaften zeigte, wurde vermutet, dass mindestens ein Stoff des Permeates die Rücklösbarkeit beeinflusst und dieser durch Fällung vom Präzipitat entfernt wird. Es wurde gezeigt, dass die ausgewählten Fermentationszusätze nicht zu verschlechtertem Rücklösevermögen führen. Vielmehr wurde ein verbessertes Rücklöseverhalten insbesondere bei erhöhter Konzentration eines Eduktes gezeigt, das sich durch schichtweises Auflösen des Trockenproduktes äußerte. Die Untersuchung weiterer Additiven, die entweder eine Verkrustung des Trockengutes zur Folge hatten oder die Bildung eines schlechtlöslichen Häutchens verursachten, führte zu der Annahme, dass sich ein ausgewähltes Edukt optimal zwischen die Polymerketten einlagern könnte und dort als Abstandhalter fungiert. Welcher Zusatz aber tatsächlich für die sonst schwankenden Rücklöseraten des Permeates verantwortlich ist blieb ungeklärt. Basierend auf den guten Rücklöseergebnissen nach X h Trocknung bei XX °C kam die Vermutung auf, dass [REDACTED] wesentlicher Faktor für die Rücklösbarkeit spielt, da diese [REDACTED] beeinflusst wird. [REDACTED]

5. Zusammenfassung

Es wurde deutlich, dass sich im Laufe der Trocknung ein konstantes Gewicht einstellt. Mit dieser Erkenntnis wurden im Anschluss Trockenprodukte erzeugt, indem ein Präzipitat zunächst mittels einer ausgewählten Trockenmethode auf konstantes Gewicht getrocknet wurde und ein Teil dieser Probe für die weitere Trocknungsmethoden Verwendung fand. Die Restfeuchtebestimmung erfolgte zunächst über die Massenbilanz, jedoch sollte eine Bestimmung mittels Karl-Fischer-Titration genauere Ergebnisse liefern. Es wurde deutlich, dass nur durch die letzte Trocknungsmethode ein signifikanter Masseverlust verzeichnet wurde, der zu einer Restfeuchte von XX % führte, jedoch wirkten sich bereits auf das Rücklösevermögen des Trockenproduktes aus. Da die gefundene Viskosität teilweise vom erwarteten Wert abwich, wurde nach dem Auslöser der Differenz gesucht. Dabei fiel auf, dass als Grundlage zur Berechnung der Rücklöseeinwaage stets die Trockenmasse direkt nach der Trocknung diene. Daraufhin wurde die zeitliche Veränderung einer Trockenmasse direkt vom Trocknungsende bis zu einer Stunde danach beobachtet. Da innerhalb einer Stunde die Gesamtmasse bereits um 7 % anstieg, wird dies neben der inhomogenen Feuchteverteilung im Trockenprodukt als wesentlicher Grund für eine falsche Einwaage gedeutet. Die inhomogene Feuchteverteilung tritt sowohl bei Trocknungsmethode 1 als auch 2 auf. Auslöser dafür ist die Schichtdicke des Präzipitates. Die kompakten Präzipitate ließen sich nur bedingt gleichmäßig austreichen. Aufgrund von Spannungen im Trockenprodukt kam es schließlich zur Wölbung. Dadurch wurde der gleichmäßige Wärmeaustausch zum Trockengut behindert. Da bekannt war, dass durch Anpassung der Zentrifugation cremigere Präzipitate erzeugt werden können, wurde ein solches für die Trocknungsmethode 3 eingesetzt. Dabei war zu beachten, dass sich die Präzipitatkonsistenz mit der Zeit weiter in die kompaktere Form verändert und allein durch eine Ruhezeit weiteres Wasser abgetrennt wird. Das Resultat des gleichmäßig ausgestrichenen Präzipitates war eine etwa XX mm dünne Folie, die sehr gute Rücklöseeigenschaften besaß und die entsprechende Viskosität erzeugte. Das cremige Präzipitat wurde ebenfalls versucht mit Trocknungsmethode 4 zu trocknen. Da es jedoch aus zahlreichen kleinen Fäden besteht, lagen dazu keine optimalen Trocknungsbedingungen vor. Selbst die kleinsten Fäden trockneten nicht, bis sie die Behälterwand erreichten. Somit ergab sich ein Belag aus Polymerfäden. Das abgeschabte Produkt ließ sich wiederum problemlos rücklösen und erzeugte die erwartete Viskosität. Die feinen Polymerfäden resolvierten rasch bei Kontakt mit Wasser,

5. Zusammenfassung

daher wird diese Trocknungsmethode als eine zu bevorzugende Variante der Trocknung angesehen um den Aufwand des RücklöSENS zu mindern. Jedoch müsste dazu das Präzipitat durch z.B. Scherung vorbehandelt werden um bessere Ausgangsbedingungen zu gewährleisten. Aus einer Massenbilanz und der angestrebten jährlichen Produktion lassen sich Berechnungen für verschiedene Trocknungsmethoden durchführen. Diese sind nur als Näherung zu verstehen und dienen der groben Abschätzung von Produktionsanlagen.

6 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die 2 untersuchten Stoffe als Fällmittel fungieren können. Fällmittel 1 stellt mit einem X Mal höheren Aufkonzentrierungsfaktor bei deutlich weniger Materialeinsatz jedoch die effektivere Variante dar. Die Fällung ermöglicht nicht nur eine Aufkonzentrierung, durch diese wird auch die Trocknung des Biopolymers möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass bei Trocknung ohne Fällung die untersuchten Fermentationszusätze nicht ausschlaggebend für verschlechterte Rücklöseraten sind. Es bleibt demnach zu klären, welcher Stoff die Wiederauflösung des ohne Fällung getrockneten Polymeres beeinträchtigt. Dabei sollte besonders der Einfluss von [REDACTED] untersucht werden, da diese bei der Fest-Flüssig-Trennung aus den Mikroorganismen ins Produkt gelangt. Die Erkenntnis, dass ein ausgewähltes mit Produkt vermengtes Additiv das Rücklöseverhalten [REDACTED] deutlich verbessern kann, könnte als Ansatz für eine Trocknung ohne Fällung dienen. Zur Realisierung des Trocknungsverfahrens 4 nach Fällung mit Fällmittel 1 sollte zunächst eine Homogenisierung stattfinden. Da sich das Präzipitat im Ultraturax vermutlich aufwickeln würde, könnte das Mahlen in einer Nassmühle die bessere Variante darstellen. Diese Aufarbeitungsschritte könnten bei einer Trocknung mit Zugabe des spezifischen Additives umgangen werden.

Die Trocknungsmethode 2 wurde bisher nur mit Schichtdicken bis XX mm (bzgl. Höhe Trockenmasse) durchgeführt. Daraus resultiert ein hoher Flächenbedarf der Trockner. Weitere Untersuchungen sollten verdeutlichen, bei welcher maximalen Schichtdicke die Wölbung des Trockenproduktes einsetzt und somit eine inhomogene Restfeuchteverteilung auftritt. Weiterhin könnten Druckversuche Aufschluss über ein mögliches Transport- und Lagerverfahren geben, da bisher noch nicht bekannt ist, inwiefern sich die Lagerbedingungen auf die verschiedenen Trockenproduktformen auswirken.

Neben den Trocknungsmöglichkeiten bleibt offen, die Qualität des Produktes nach Trocknung und Wiederauflösung zu bewerten um den hohen Qualitätsansprüchen des Anwendungsbereiches gerecht zu werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Atkinson, B. & Mavituna, F.: Biochemical Engineering and Biotechnology Handbook - 2nd. - New York, Stockton Press , 1991
- [2] Belter, A. & Cussler, E.; Hu, W.: Bioseparations - Downstream Processing for Biotechnology. - New York: Wiley & Sons, 1988
- [3] Betriebsanweisung [REDACTED]
[REDACTED]
- [4] Billmeyer, F.W.: Textbook of polymer science. – New York: Wiley & Sons, 1984
- [5] Candia, J.-L. F. & Deckwer, W.-D.: Xanthan Gum In. Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology Vol. 1-7 (2010) 4871-4886, Published Online: 15 APR 2010
- [6] Forciniti, D.: Industrial Bioseparations: Principles and Practice. - 1st. - Ames: Blackwell Publishing, 2008
- [7] García-Ochoa, F. et al.: Xanthan gum: production, recovery, and properties. Biotechnology Advances 18 (2000) 549-579
- [8] Gmehling, J. & Brehm, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie. - 2. - Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1996
- [9] Gowthaman, M.K., Prasad, M.S. & Karanth, N.G.: Fermentation (industrial): Production of Xanthan Gum. Encyclopedia of Food Microbiology (1999) 699-705
- [10] Grünke, S.: The influence of conductivity on the Karl Fischer titration. Food Chemistry 82 (2003) 99-105

- [11] [REDACTED]
- [12] [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
- [13] Hofmann, R. & Posten, C.: Improvements of dead end filtration of biopolymers with pressure electrofiltration. Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 3847-3858
- [14] Ignatowitz, E.: Chemietechnik. - 5 - Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer GmbH & Co., Haan-Gruiten, 1994
- [15] Kachhawa, D. K., Bhattacharjee, P. & Singhal, R. S. (2003). Studies on downstream processing of pullulan. Carbohydrate Polymers, 52, (2003) 25-28
- [16] Kato, K. & Nomura, T., 1977. Method for purifying pullulan US Patent Office, Pat. No. 4 004 977
- [17] Kraume, M.: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. - Springer, Berlin 2004
- [18] [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
- [19] Lazaridou, A., Roukas, T., Biliaderis, C. G. & Vaikousi, H.: Characterization of pullulan produced from beet molasses by Aureobasidium pullulans in a stirred tank reactor under varying agitation. Enzyme and Microbial Technology, 31 (2002) 122-132
- [20] Mahadevan, H. & Hall, C.K.: Experimental analysis of protein precipitation by polyethylene glycol and comparison with theory. Fluid Phase Equilibria, 78 (1992) 297-321
- [21] [REDACTED]

- [22] Roukas, T. & Liakopoulou-Kyriakides, M.: Production of pullulan from beet molasses by *Aureobasidium pullulans* in a stirred tank fermentor. *Journal of Food Engineering* 40 (1999) 89-94
- [23] Singh, R.S., Saini, G.K. & Kennedy, J.F: Pullulan: Microbial sources, production and applications. *Carbohydrate Polymers* 73 (2008) 515-531
- [24] Singh, R.S.; Saini, G.K. & Kennedy, J.F.: Downstream processing and characterization of pullulan from a novel colour variant strain of *Aureobasidium pullulans* FB-1. *Carbohydrate Polymers* 78 (2009) 89–94
- [25] Smith, I.H. & Pace, G.W.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 31 (1982), 119-129
- [26] Smith, J. & Hong-Shum, L.: *Food Additives Data Book*: Lily, Blackwell Publishing, 2003
- [27] [REDACTED]
- [28] [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
- [29] Steinbüchel, A., Vandamme, E.J. & De Baets, S.: *Biopolymers - Polysaccharides II – Polysaccharides from Eukaryotes. - 6 - Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002*
- [30] Sutherland, I.W.: Novel and established applications of microbial polysaccharides. *Trends in Biotechnology* 16 (1998) 41-46
- [31] Torrestiana-Sanchez, B. et al.: The use of membrane-assisted precipitation for the concentration of xanthan gum.

- Journal of Membrane Science 294 (2007) 84-92
- [32] Wilks, E.S.: Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications. 4. - Weinheim: Wiley-VCH, 2001
- [33] Wu, S. et al.: Downstream processing of pullulan from fermentation broth. Carbohydrate Polymers 77 (2009) 750–753
- [34] Youssef, F., Roukas, T. & Biliaderis, C.G.: Pullulan production by a nonpigmented strain of Aureobasidium pullulans using batch and fed-batch culture. Process Biochemistry, 34 (1999) 355–366

Anhang

8 Anhang

BASF-intern

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ludwigshafen, den 30.08.2011

Rüdiger Liebers